

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-95509

(43)公開日 平成9年(1997)4月8日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 F 4/64	MG F		C 08 F 4/64	MG F
2/34	MA F		2/34	MA F
10/00	MS U		10/00	MS U

審査請求 未請求 請求項の数5 FD (全27頁)

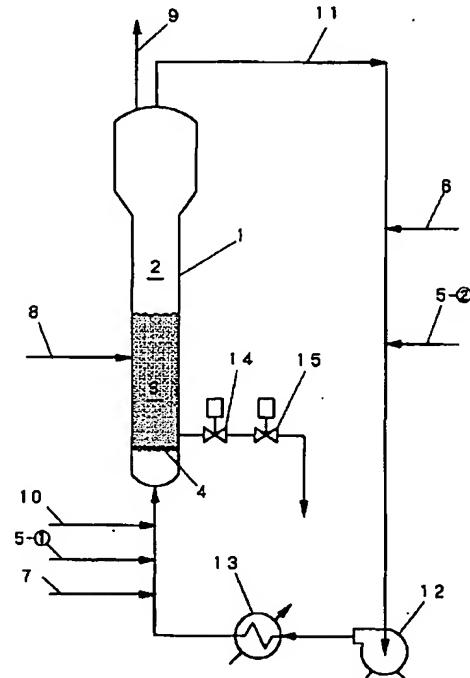
(21)出願番号	特願平7-276713	(71)出願人	000231682 日本石油化学株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号
(22)出願日	平成7年(1995)9月30日	(72)発明者	丹羽 雅裕 神奈川県横浜市中区本牧満坂168
		(72)発明者	小林 栄孝 神奈川県横浜市磯子区磯子8-11
		(72)発明者	久保 国道 東京都目黒区八雲1-7-17
		(74)代理人	弁理士 前島 肇

(54)【発明の名称】 オレフィンの定常的気相重合における触媒切替え法

(57)【要約】

【課題】 定常運転中の気相重合において、高分子量ポリオレフィン生成能を有する遷移金属系触媒から、低分子量ポリオレフィン生成能を有する遷移金属系触媒への触媒切替えに際し、速やかにゲル発生等の残留触媒の影響を消去する方法を提供する。

【解決手段】 (1)高分子量ポリオレフィンを生成する遷移金属系触媒[I]によりオレフィンを気相状態で重合する工程、(2)反応系内に存在する触媒[I]を失活させる工程、(3)触媒[I]による重合活性を有しないポリオレフィン粒子を種ポリマーとして充填する工程および(4)低分子量ポリオレフィンを生成する遷移金属系触媒[II]を供給して重合を再開する工程からなるオレフィンの定常的気相重合における触媒切替え法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の(1)～(4)の工程からなることを特徴とするオレフィンの定常的気相重合における触媒切替え法、

(1) 高分子量ポリオレフィン生成能を有する遷移金属系触媒[I]によりオレフィンを気相状態で定常的に重合させる工程、

(2) 反応系内に存在する前記触媒[I]を失活させる工程、

(3) 前記触媒[I]による重合活性を実質的に有しないポリオレフィン粒子を種ポリマーとして気相重合床を形成する工程、

(4) 低分子量ポリオレフィン生成能を有する遷移金属系触媒[II]を供給することにより重合を再開させてオレフィンを定常的に気相重合させる工程。

【請求項2】 前記工程(3)において、前記触媒[I]による重合活性を実質的に有しないが、触媒[I]による重合活性を有するポリオレフィン粒子を種ポリマーとして用いることを特徴とする請求項1記載のオレフィンの定常的気相重合における触媒切替え法。

【請求項3】 前記触媒[I]が、少なくともチタンおよび/またはバナジウムならびにマグネシウムを含有する固体触媒成分と有機アルミニウム化合物からなる請求項1に記載のオレフィンの定常的気相重合における触媒切替え法。

【請求項4】 前記触媒[II]が、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期律表中第IV族の遷移金属化合物を含む触媒である請求項1に記載のオレフィンの定常的気相重合における触媒切替え法。

【請求項5】 前記工程(2)の失活後または前記工程(4)において、有機アルミニウム化合物を供給することを特徴とする請求項1記載のオレフィンの定常的気相重合における触媒切替え法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、気相重合方法によりポリオレフィンを製造する際の反応器の運転法に関する。さらに詳しくは、定常運転している気相重合装置における高分子量ポリオレフィン生成能を有する遷移金属系触媒から、低分子量ポリオレフィン生成能を有する遷移金属系触媒への触媒切替え法に関する。

【0002】

【従来の技術】 オレフィンの気相重合に用いられる反応器としては、流動床式や攪拌床式、あるいは両者の併用式が主である（たとえば特公昭47-13962号公報、特開昭51-8584号各公報等）。またオレフィンを気相状態で重合してポリオレフィンを製造する触媒は、従来はチーグラー・ナッタ系の遷移金属系触媒が用いられている。また近年になってシクロペンタジエン系化合物を配位子としジルコニウム原子を中心原子とす

る、いわゆるメタロセン系化合物を含む触媒が提案されている（例えば、特開昭58-19309号公報、特開平2-64111号公報、特表平1-501556号公報、特表平4-506372号公報）。このように種々の遷移金属系重合触媒が提案されるのであるが、当然これらの触媒の中には、異なる系統はもちろん、同じ系統の触媒であってもその重合挙動、特に同一のMFRを与えるための重合条件が相当程度相違することが多い。例えば、通常、同一重合条件下ではチタン等を含むチーグラー・ナッタ系の遷移金属系触媒は、前記いわゆるメタロセン系化合物を含む触媒よりも高分子量のポリオレフィンを与える。

【0003】 ここで、工業的生産においては生産する製品の切替え等のために、同一反応器において供給する触媒を切り替えて生産を継続することが多い。しかしながら、高分子量ポリオレフィン生成能を有する遷移金属系触媒から低分子量ポリオレフィン生成能を有する遷移金属系触媒に切り替える際には、切替え後、切替え前の重合の残留触媒が影響生じるという問題がある。例えば、切替え後にフィルムグレードを生産するような場合には、高分子量ポリオレフィン生成能を有する遷移金属系触媒が残留しているとゲル発生の原因となり易い。単に反応器内容物の置換であるならば、通常の過渡応答を示すとして、累積生産量が重合反応器の滞留量の13倍以上の量を生産をすれば、初めの内容物の残留濃度は5重量ppm程度には下回ると予想される。しかしながら、オレフィンを気相状態で重合してポリオレフィンを製造する際、一部の微粒子は循環系を循環しており、その一部は配管内面に付着したり、デッドスペースに蓄積し、一部は剥離し重合槽内へ再び供給される。したがって、残留触媒の除去は容易ではない。

【0004】 ここで、触媒切替え時に予め触媒を失活し、その後触媒を切り替える方法が考えられる。チーグラー系触媒等の高分子量ポリオレフィン生成能を有する遷移金属系触媒の重合を停止する方法は、二酸化炭素などのキルガス（停止剤）を系内に供給する方法や系を開放して系内に大気を導入する方法などである。すなわち、例えば、チーグラー系触媒は一酸化炭素、二酸化炭素、酸素、空気といった含酸素化合物などの停止剤を用いて重合を緊急停止する（たとえば、米国特許第4306044号、米国特許第4326048号、特開昭60-72904号各公報など）。また系の開放は大がかりなシャットダウンでなければ導入した大気は全系まで及ぼない。通常は、重合槽の上下の配管部分で仕切を入れ、槽内のみを開放し内部を点検する程度である。それ故、必ずしも失活が充分でない恐れもある。そのほかにも、反応停止後重合を再開するに当たり、一旦系内に停止剤のようないわば不純物を供給した場合、窒素などの不活性ガスでバージ後、アルキルアルミニウムなどを用いて予め内部を前処理することが行われている。停止剤

使用により反応を停止する場合のほか、内部解放により重合を停止する場合も同様に、アルキルアルミニウムなどを用いて予め内部を前処理することが行われている。

【0005】しかし、前記米国特許第4326048号公報に記載されているように、アルキルアルミニウムを再供給すると、一旦失活した触媒が復活し、再度重合活性を発揮することがある。アルキルアルミニウムの供給については、重合前の前処理時のほか、チーグラー系触媒を初めとして触媒系の種類によっては連続重合時にも触媒とともに連続供給されることもある（たとえば、特開平7-25845公報など）。このように失活後のアルキルアルミニウムの再供給が有り得るので、単に停止剤を系内に供給する方法や系を開放して系内に大気を導入する方法などの停止方法を採用するのみでは、残留触媒の影響を消去し得ることは難しい。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】高分子量ポリオレフィン生成能を有する遷移金属系触媒から低分子量ポリオレフィン生成能を有する遷移金属系触媒への触媒切替えに際し、速やかにゲル発生等の残留触媒の影響を消去することを、本発明の課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の第1は、次の（1）～（4）の工程からなることを特徴とするオレフィンの定常的気相重合における触媒切替え法に関する。

（1）高分子量ポリオレフィン生成能を有する遷移金属系触媒【I】によりオレフィンを気相状態で定常的に重合させる工程、（2）反応系内に存在する前記触媒

【I】を失活させる工程、（3）前記触媒【I】による重合活性を実質的に有しないポリオレフィン粒子を種ポリマーとして気相重合床を形成する工程、（4）低分子量ポリオレフィン生成能を有する遷移金属系触媒【II】を供給することにより重合を再開させてオレフィンを定常的に気相重合させる工程。本発明の第2は、上記本発明の第1において、前記工程（3）において前記触媒

【I】による重合活性を実質的に有しないが、前記触媒【II】による重合活性を有するポリオレフィン粒子を種ポリマーとして用いることを特徴とするオレフィンの定常的気相重合における触媒切替え法に関する。本発明の第3は、上記本発明の第1において、前記触媒【I】

が、少なくともチタンおよび／またはバナジウムならびにマグネシウムを含有する固体触媒成分および有機金属化合物からなるオレフィンの定常的気相重合における触媒切替え法に関する。本発明の第4は、上記本発明の第1において、前記触媒【II】が、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期律表中第IV族の遷移金属化合物を含む触媒であるオレフィンの定常的気相重合における触媒切替え法に関する。本発明の第5は、上記本発明の第1において、前記工程（2）の失活後また

は前記工程（4）において、有機アルミニウム化合物を供給することを特徴とする請求項1記載のオレフィンの定常的気相重合における触媒切替え法に関する。

【0008】以下、本発明についてさらに説明する。

工程（1）

本発明においては、高分子量ポリオレフィン生成能を有する遷移金属系触媒【I】から低分子量ポリオレフィン生成能を有する遷移金属系触媒【II】へ触媒を切り替えるものである。ここで、本願明細書でいう高分子量ポリオレフィン生成能を有する遷移金属系触媒【I】（以下、単に触媒【I】ということがある。）の意味は、オレフィン気相重合用の遷移金属系触媒であって、水素／オレフィンモル比などの同一重合条件下において、低分子量ポリオレフィン生成能を有する遷移金属系触媒【I】（以下、単に触媒【II】ということがある。）は、オレフィン気相重合用の遷移金属系触媒であって、水素／オレフィンモル比などの同一重合条件下において、高分子量ポリオレフィン生成能を有する遷移金属系触媒【I】よりも、より低分子量のポリオレフィンを生成させる触媒を意味する。同様に低分子量ポリオレフィン生成能を有する遷移金属系触媒【II】（以下、単に触媒【II】ということがある。）は、オレフィン気相重合用の遷移金属系触媒であって、水素／オレフィンモル比などの同一重合条件下において、高分子量ポリオレフィン生成能を有する遷移金属系触媒【I】よりも、より低分子量のポリオレフィンを生成させる触媒を意味する。したがって、ここでの高分子量と低分子量は単に相対的な意味である。MFRの値で10倍以上、好ましくは50倍以上異なる程度まで生成ポリオレフィン分子量に差がある場合に、本発明は好適に適用される。上記条件に合致する限り触媒は工程（1）における触媒【I】および工程（4）における触媒【II】とも特に限定なく使用できる。

【0009】しかしながら、好ましい触媒【I】は、少なくともチタンおよび／またはバナジウムならびにマグネシウムを含有する固体触媒成分および有機金属化合物からなる遷移金属系触媒が例示される。この固体触媒成分としては、オレフィン重合用触媒として従来公知のチーグラー系触媒に用いられるチタンおよびマグネシウムを含有する固体触媒成分、バナジウムおよびマグネシウムを含有する固体触媒成分またはチタン、バナジウムおよびマグネシウムを含有する固体触媒成分等を使用することができる。

【0010】次にこの少なくともチタンおよび／またはバナジウムならびにマグネシウムを含有する固体触媒成分および有機金属化合物からなる触媒について説明する。例えば金属マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、塩化マグネシウム等、また珪素、アルミニウム、カルシウムから選ばれる元素とマグネシウムとを含有する複塩、複酸化物、炭酸塩、塩化物あるいは水酸化物等、更にこれらの無機固体化合物を含酸素化合物、含硫黄化合物、芳香族炭化水素、ハロゲン含有物質で処理したまたは反応させたもの等のマグネシウムを含む無機固体化合物に、チタン化合物

および／またはバナジウム化合物を公知の方法により担持させたものが挙げられる。

【0011】上記含酸素化合物としては、例えば水；ボリシロキサン；アルコール、フェノール、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、エステル、酸アミド等の有機含酸素化合物；金属アルコキシド；金属のオキシ塩化物等の無機含酸素化合物を例示することができる。含硫黄化合物としては、チオール、チオエーテル等の有機硫黄化合物あるいは二酸化硫黄、三酸化硫黄、硫酸等の無機硫黄化合物が挙げられる。また芳香族炭化水素としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、アントラセン、フェナントレン等の各種単環または多環芳香族炭化水素を例示することができる。ハロゲン含有物質としては、塩素、塩化水素、金属塩化物、有機ハロゲン化物等が挙げられる。

【0012】前記のチタン化合物としては、チタンのハロゲン化物、アルコキシハロゲン化物、アルコキシド、ハロゲン化酸化物等を挙げることができる。これらのうち、4価のチタン化合物と3価のチタン化合物が好適であり、4価のチタン化合物としては具体的には一般式 $Ti(OR)_nX_{4-n}$ （ここでRは炭素数1～20のアルキル基、アリール基またはアラルキル基等の炭化水素残基を示し、Xはハロゲン元素を示す。nは0≤n≤4の範囲の数である）で示されるものが好ましく、具体的には四塩化チタン、四臭化チタン、四ヨウ化チタン、モノメトキシトリクロロチタン、ジメトキシジクロロチタン、トリメトキシモノクロロチタン、テトラメトキシチタン、モノエトキシトリクロロチタン、ジエトキシジクロロチタン、トリエトキシモノクロロチタン、テトラエトキシチタン、モノイソプロポキシトリクロロチタン、ジイソプロポキシジクロロチタン、トリイソプロポキシモノクロロチタン、テトライソプロポキシチタン、モノブロキシトリクロロチタン、ジブロキシジクロロチタン、トリブロキシモノクロロチタン、テトラブロキシチタン、モノペントキシトリクロロチタン、モノフェノキシトリクロロチタン、ジフェノキシジクロロチタン、トリフェノキシモノクロロチタン、テトラフェノキシチタン等を挙げることができる。3価のチタン化合物としては、一般式 $Ti(OR)_mX_{4-m}$ （ここでRは炭素数1～20のアルキル基、アリール基またはアラルキル基等の炭化水素残基を示し、Xはハロゲン元素を示す。mは0<m<4の範囲の数である）で示される4価のハロゲン化アルコキシチタンを、水素、アルミニウム、チタンあるいは周期律表第IからIII族金属の有機金属化合物により還元して得られる3価のチタン化合物が挙げられる。

【0013】上記のチタン化合物のうち、4価のチタン化合物が特に好ましい。これらの触媒の具体的なものとしては、例えば $MgO-RX-TiCl_4$ 系（特公昭51-3514号公報）、 $Mg-SiCl_4-ROH-TiCl_4$ 系（特公昭52-15111号公報）、 $MgCl_2-SiCl_4-ROH-TiCl_4$ 系（特開昭49-106581号公報）、 $Mg(OOCR)_2-A1(OR)_3-TiCl_4$ 系（特公昭52-11710号公報）、 $Mg-POCl_3-TiCl_4$ 系（特公昭51-153号公報）、 $MgCl_2-A1OC1-TiCl_4$ 系（特公昭54-15316号公報）、 $MgCl_2-A1(OR)_n-X_{3-n}-Si(OR')_n-TiCl_4$ 系（特開昭56-95909号公報）、 $MgCl_2-ROH-SiCl_4-TiCl_4$ 系（特願平5-284095号公報）、 $MgCl_2-ROH-界面活性剤-Ti(OR)_nX_{4-n}-TiCl_4$ 系（特願平5-284096号公報）等の固体触媒成分（前記式中において、RおよびR'は有機残基、Xはハロゲン原子を示す。）に有機アルミニウム化合物を組み合わせたものが好ましい例として挙げられる。

【0014】前記バナジウム化合物としては、四塩化バナジウム、四臭化バナジウム、四ヨウ化バナジウム等の4価のバナジウム化合物、オキシ三塩化バナジウム、オルソアルキルバナデート等の5価のバナジウム化合物、三塩化バナジウム、バナジウムトリエトキシド等の3価のバナジウム化合物などが挙げられる。バナジウム化合物は、単独あるいはチタン化合物と併用して用いられる。

【0015】他の触媒系の例としては、固体触媒成分としていわゆるグリニヤール化合物などの有機マグネシウム化合物とチタン化合物および／またはバナジウム化合物との反応生成物を用い、これに有機アルミニウム化合物を組み合わせた触媒系を例示することができる。有機マグネシウム化合物としては、例えば一般式 $RMgX$ 、 R_2Mg 、 $RMg(OR)$ 等で示されるマグネシウム化合物（ここで、Rは炭素数1～20の有機残基、Xはハロゲン原子を示す。）およびこれらのエーテル錯体、またはこれらの有機マグネシウム化合物に、更に他の有機金属化合物、例えば有機ナトリウム、有機リチウム、有機カリウム、有機ホウ素、有機カルシウム、有機亜鉛等を加えて変性したものを用いることができる。上記触媒系の具体的な例としては、例えば、 $RMgX-TiCl_4$ 系（特公昭50-39470号公報）、 $RMgX-フェノール-TiCl_4$ 系（特公昭54-12953号公報）、 $RMgX-ハロゲン化フェノール-TiCl_4$ 系（特公昭54-12954号公報）、 $RMgX-CO_2-TiCl_4$ 系（特開昭57-73009号公報）等の固体触媒成分に有機アルミニウム化合物を組み合わせたものを挙げることができる。

【0016】また他の触媒系の例としては、固体触媒成分として SiO_2 、 Al_2O_3 および $SiO_2 \cdot Al_2O_3$ 等の無機酸化物と前記のチタンおよび／またはバナジウム

ならびにマグネシウムを含有する固体触媒成分とを接触させて得られる固体物質を用い、これに有機アルミニウム化合物を組み合わせたものを例示することができる。無機酸化物としては上記 SiO_2 、 Al_2O_3 および $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 等のほかに CaO 、 B_2O_3 、 SnO_2 等を挙げることができ、またこれらの酸化物の複酸化物も使用することができる。これら各種の無機酸化物とチタンおよび／またはバナジウムならびにマグネシウムを含有する固体触媒とを接触させるためには公知の方法を採用することができる。すなわち、不活性炭化水素、アルコール類、フェノール類、エーテル類、ケトン類、エステル類、アミン類、ニトリル類またはこれらの混合物などの有機溶媒の存在下または不存在下で、温度 20 から 400°C、好ましくは 50 ～ 300°C において通常 5 分～ 20 時間反応させる方法により反応させても良い。

【0017】上記触媒系の具体的な例としては、例えば $\text{SiO}_2 - \text{ROH} - \text{MgCl}_2 - \text{TiCl}_4$ (特開昭 56-47407 号公報)、 $\text{SiO}_2 - \text{ROR}' - \text{MgO} - \text{AlCl}_3 - \text{TiCl}_4$ (特開昭 57-187305 号公報)、 $\text{SiO}_2 - \text{MgCl}_2 - \text{Al}(\text{OR})_3 - \text{TiCl}_4 - \text{Si}(\text{OR}')_4$ (特開昭 58-21405 号公報)、 $\text{SiO}_2 - \text{TiCl}_4 - \text{R}_n\text{AlCl}_{3-n} - \text{MgCl}_2 - \text{Al}(\text{OR}')_n\text{Cl}_{3-n}$ (特開平 3-35004 号公報)、 $\text{SiO}_2 - \text{TiCl}_4 - \text{R}_n\text{AlCl}_{3-n} - \text{MgCl}_2 - \text{Al}(\text{OR}')_n\text{Cl}_{3-n} - \text{Si}(\text{OR})_m\text{Cl}_{4-n}$ (特開平 3-64306 号公報)、 $\text{SiO}_2 - \text{MgCl}_2 - \text{Al}(\text{OR}')_n\text{Cl}_{3-n} - \text{Ti}(\text{OR}'')_4 - \text{R}_n\text{AlCl}_{3-n}$ (特開平 3-153707 号公報)、 $\text{SiO}_2 - \text{MgCl}_2 - \text{Al}(\text{OR}')_n\text{Cl}_{3-n} - \text{Ti}(\text{OR}'')_n\text{Cl}_{4-n} - \text{R}_n\text{AlCl}_{3-n}$ (特開平 3-18504 号公報)、 $\text{SiO}_2 - \text{TiCl}_4 - \text{R}_n\text{AlCl}_{3-n} - \text{MgCl}_2 - \text{Al}(\text{OR}')_n\text{Cl}_{3-n} - \text{R}''\text{Si}(\text{OR}''')_n\text{X}_{4-(n+m)}$ (特開平 4-261408 号公報)、 $\text{SiO}_2 - \text{R}_n\text{MgX}_{2-n} - \text{Al}(\text{OR}')_n\text{Cl}_{3-n} - \text{Ti}(\text{OR}'')_n\text{Cl}_{4-n} - \text{R}''' \text{OH} - \text{R}_n\text{AlX}_{3-n}$ (特開平 5-117316 号公報)、 $\text{SiO}_2 - \text{MgCl}_2 - \text{Al}(\text{OR}')_n\text{Cl}_{3-n} - \text{Ti}(\text{OR}'')_n\text{Cl}_{4-n} - \text{R}''' \text{OH} - \text{R}_n\text{AlCl}_{3-n}$ (特開平 5-194634 号公報) (前記式中において R 、 R' 、 R'' 、 R''' は炭化水素残基を示す。) 等に有機アルミニウム化合物を組み合わせたものを挙げることができる。

【0018】これらの触媒系において、チタン化合物および／またはバナジウム化合物を有機カルボン酸エステルとの付加物として使用することもでき、また前記のマグネシウムを含む無機固体化合物を有機カルボン酸エステルと接触処理した後使用することもできる。更に、有機アルミニウム化合物を有機カルボン酸エステルとの付加物として使用することもできる。また、あらゆる場合において、有機カルボン酸エステルの存在下に調製された触媒系を使用することができる。ここで使用する有機

カルボン酸エステルとしては、脂肪族、脂環族、芳香族カルボン酸の各種エステルが挙げられ、好ましくは炭素数 8 ～ 12 の芳香族カルボン酸エステルが用いられる。具体的な例としては安息香酸、アニス酸、トルイル酸のメチル、エチル等のアルキルエステルを挙げができる。固体触媒成分は、反応系に供給する前に予備重合に付して、ポリマーで被覆されたいわゆるプレポリマーの形態で使用することもできる。

【0019】本発明において上記少なくともチタンおよび／またはバナジウムならびにマグネシウムを固体触媒成分として含有する固体触媒成分と共に用いることできる有機アルミニウム化合物とは、分子内に少なくとも一個のアルミニウム-炭素原子の結合を有する有機アルミニウム化合物をいう。例えば、(i) 一般式 $\text{R}_n\text{Al}(\text{OR}')_m\text{H}_p\text{X}_q$ (ここで、 R および R' は炭素原子を通常 1 ～ 15 個、好ましくは 1 ～ 4 個を含む炭化水素基、例えばアルキル基、アリール基、アルケニル基、シクロアルキル基等であり、アルキル基の場合にはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ヘキシル、オクチル等が挙げられる。 R および R' は同一であっても異なってもよい。 X はハロゲン原子を示し、 m 、 n 、 p 、 q はそれぞれ $0 < m \leq 3$ 、 $0 \leq n < 3$ 、 $0 \leq p < 3$ および $0 \leq q < 3$ の範囲にあり、かつ $m + n + p + q = 3$ を満足する数である。) で表される有機アルミニウム化合物、(ii) 一般式 MA_1R_4 (ここで、 M は Li 、 Na または K から選ばれる金属であり、 R は前記と同じ炭化水素基である。) で表される、周期律表第 I 族金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物などを挙げができる。

【0020】前記(i) に属する有機アルミニウム化合物としては、例えば

一般式 $\text{R}_n\text{Al}(\text{OR}')_3 - \text{a}$

(ここで、 R および R' は前記と同じ炭化水素基である。 m は好ましくは 1 、 $5 \leq m \leq 3$ の範囲である。)、

一般式 $\text{R}_n\text{AlX}_{3-n}$

(ここで、 R は前記と同じ炭化水素基である。 m は好ましくは $0 < m < 3$ の範囲である。)、

一般式 $\text{R}_n\text{AlH}_{3-n}$

(ここで、 R は前記と同じ炭化水素基である。 m は好ましくは $2 \leq m < 3$ の範囲である。)、

一般式 $\text{R}_n\text{Al}(\text{OR}')_n\text{X}_q$

(ここで、 R および R' は前記と同じ炭化水素基である。 X はハロゲン原子を示し、 m 、 n および q は好ましくはそれぞれ $0 < m \leq 3$ 、 $0 \leq n < 3$ 、 $0 \leq q < 3$ の範囲にあり、かつ $m + n + q = 3$ を満足する数である。) で表されるものなどを例示することができる。

【0021】(i) に属する有機アルミニウム化合物として、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-sec-ブチルアルミニウム

ム、トリ-tert-ブチルアルミニウム、トリヘキシリアルミニウム、トリオクチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；トリアルケニルアルミニウム；ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブロキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブロキシド等のアルキルアルミニウムセスキアルコキシドの他に、 $R_{2,5}Al(OR)_{0,5}$ などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド等のジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミド等のアルキルアルミニウムセスキハライドのような部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリド等のジアルキルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムジヒドリド等のアルキルアルミニウムジヒドリドなど、部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブロキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミド等の部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウム等を例示することができる。前記(i)に属する有機アルミニウム化合物として、 $L_1Al(C_2H_5)_4$ 、 $L_1Al(C_7H_{15})_4$ 等が挙げられる。また、(i)に類似する有機アルミニウム化合物として、酸素原子や窒素原子を介して2個以上のアルミニウム原子が結合した有機アルミニウム化合物を用いることもできる。このような化合物として、例えば $(C_2H_5)_2AlOA(C_2H_5)_2$ 、 $(C_4H_9)_2AlOA(C_4H_9)_2$ 、 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ 等を例示することができる。これらの中でも、トリアルキルアルミニウムが好ましい。

【0022】触媒[I]として少なくともチタンおよび/またはバナジウムならびにマグネシウムを触媒成分として含有する固体触媒成分と共に用いることのできる有機アルミニウム化合物は、定常運転中その使用量は特に制限されないが、通常チタン化合物1モルに対して0.05~1000モルの範囲が好ましい。

【0023】工程(1)による重合において用いるオレフィンとしては、通常炭素数2~8、好ましくは2~6のオレフィン、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテノン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテノン-1等の α -オレフィンが挙げられる。これらを用いて単独(ホモ)重合または適宜の割合による共重合を行うことができる。共重合としては、たとえばエチレン/プロピレン、エチレン/ブテン-1、エチレン/ペンテノン-1、エチレン/ヘキセン-1、エチレン/4-メチ

ルペンテノン-1等のエチレンと炭素数3~12の α -オレフィンとの共重合、およびエチレンと他の2種以上の α -オレフィンとの共重合等が挙げられる。また、ポリオレフィンの改質を目的として、ジエンを用いる共重合も可能である。これに用いるジエンとしては、ブタジエン、1,4-ヘキサジエン、エチリデンノルボルネン、ジシクロペントジエン等が例示される。なお、本願明細書においては重合には共重合の意味も含まれる。反応系へのオレフィンの供給は、単独で供給するかまたは好ましくは適宜の不活性キャリアーガス、例えば窒素とともに供給することができる。かくして、触媒[I]における好ましい触媒として、少なくともチタンおよび/またはバナジウムならびにマグネシウムを固体触媒成分として含有する固体触媒成分によるオレフィン重合の定常運転は、常法に従い、オレフィン、固体触媒、有機アルミニウム化合物が定常的に反応系に導入され、一方、生成したポリマー粒子が抜き出されることにより定常的に重合がなされる。

【0024】工程(2)

上記のようにして触媒[I]による定常運転から触媒[I]による定常運転への切替えについて説明する。初めに、重合装置内全系に存在する触媒[I]を失活するのであるが、この失活に先立って、触媒[I]の重合条件を維持したまま触媒[I]の供給を停止し、反応が十分低下するまで触媒[I]の供給以外の重合条件を維持する方が好ましい。これは、この操作によって、系内に実質的に存在する触媒[I]量を低減し、後に供給するガス状の失活剤量を減らせるためである。供給した失活剤量が少なければ、バージ作業等を簡素化できる。なお、緊急に反応を停止する必要があるような場合には、特に触媒[I]の供給を停止することなく、反応系内に失活剤を導入して失活させることもある。このような場合には、触媒の供給停止は、失活剤の導入と同時または、その後に停止されることになる。オレフィン供給停止も同様である。

【0025】具体的には、触媒の供給を停止し(有機アルミニウム化合物を供給している場合は、オレフィンの生成速度に合わせて有機アルミニウム化合物の供給速度を低下させる。)、オレフィン消費に伴うオレフィンの供給をして重合系内の圧力を維持し、ガス循環も続ける。系内ポリマーの抜き出しは適宜に行うことができる。また循環ガスの冷却も適宜に維持するが、重合が低下するに従い、反応器内の発熱は低下する。充分反応系内の重合速度が低下した後、オレフィン供給も停止し、系内ガスのみ循環させる。通常この停止のための時間は、触媒の性質、系内容量等にもよるが数時間~数日程度を要する。

【0026】反応が停止後、触媒[I]の失活操作を行う。触媒[I]の失活は、重合槽内のみならずガス循環系も含めた重合系内全系に存在する触媒を失活させるよ

うに行う。失活操作においては、重合槽内に残留するポリマーパウダーを保持したまま失活操作を行う方法と、重合槽内から残留ポリマーパウダーを排出してから失活する方法がある。好ましくは、重合槽内から残留ポリマーパウダーを排出してから失活する。

【0027】本発明における失活操作は、ガス状の失活剤を系内に導入することによって行う。失活剤としては、触媒【I】の性質に応じた失活剤を採用することができるが、いずれにしろ、当然ながら、触媒【II】による工程(4)の重合条件下において、失活させた触媒の重合活性が復活しないような失活剤、その量および失活方法を採用する必要がある。それ故、あらかじめ別の実験でこのような失活剤、その量および失活方法を確認し、これを採用するようにするのが好ましい。一般にオレフィン重合用の遷移金属系触媒においては、通常は、水蒸気を含有する空気(大気など)、水蒸気を含有する酸素、水蒸気それ自体などが好ましい。触媒の切替え後、工程(4)の定常運転再開時に供給されることがある有機金属化合物、例えば有機アルミニウム化合物により触媒【I】の活性が再生されるような失活剤の使用は好ましくない。例えば、工程(1)の触媒【I】として少なくともチタンおよび/またはバナジウムならびにマグネシウムを触媒成分として含有する固体触媒成分などの場合、水蒸気をほとんど含有しない乾燥空気、分子状酸素、二酸化炭素および一酸化炭素などを失活剤として用いると、有機アルミニウム化合物、たとえばアルキルアルミニウムを再供給すると触媒【I】の活性が復活するので好ましくない。なお、有機アルミニウム化合物、たとえばアルキルアルミニウムなどは、工程(4)における触媒の一成分または助触媒の一成分として反応系に導入されることもあるし、また後記するように失活後の後処理(工程(4)の前処理)として反応系内に導入されることもある。ガス状の失活剤は、適宜のキャリアガス、たとえばオレフィンなどの反応性ガス、あるいは好ましくはアルゴン、ヘリウム、窒素、特に好ましくは窒素などの非反応性キャリアガスと共に系内へ供給することができる。

【0028】具体的な失活方法は、次に述べるように種々の状況に応じて、適宜に選択できる。例えば、全系を閉じて失活する場合には、重合槽内にパウダーを保持して失活するケースと、パウダーを排出した後失活するケースに分けられる。いずれのケースもプロワー等の送風機を用いて、失活剤を含むガスを全系に循環させることにより完全に触媒【I】を失活させることが肝要である。パウダーを排出しているケースの失活剤の供給位置は特に注意する必要はない。パウダーを重合槽内に保持して失活するケースでは、失活剤の注入位置は重合反応槽のすぐ後が好ましい。これは、重合槽下部から失活剤を供給すると、失活剤が重合槽中に保持されているポリマーパウダーに先に吸着し、系全体に行き渡らない可能

性があるためである。このようなケースでは、大量の失活剤を導入しないと系全体の触媒【I】を失活できない恐れがある。一旦、大量の失活剤を系内に導入されるならば、過剰の失活剤のバージ工程などが繁雑になり好ましくない。いずれにしろ失活剤の導入量は必要最小限が好ましいのではあるが、充分に失活する量を選択する必要がある。系を開放して大気を導入して重合系内に存在する触媒【I】を失活させる場合、系内にデッドスペースが存在しないよう系内各部位のマンホール、ハンドホール、ドレンなどのバルブを開けて系を解放させることができが好ましい。単に大気の系内への自然拡散のみで系内の触媒【I】を失活させるには非常に長い時間がかかる。したがって、送風機などを用いてガス流れを強制するのが好ましい。具体的には、たとえば区切った配管の片端から大気を送風機を用いて導入し、反対の片端から放出するなどの方法を採用することができる。

【0029】失活操作の後には、適宜に系内に導入した過剰の失活剤を除去することが好ましい。失活剤の除去は、失活剤を系外へ可能な限り排出することによってもできる。失活剤の系外への排出のためには、不活性ガスを用いて重合反応系内のバージを行い、ガス状失活剤を置換することにより行うことができる。不活性ガスとしては窒素が好ましい。この方法は、系内に連続的に窒素を流通してもよく、窒素で加圧した後ベントへ排出してもよい。なお、温度は重合温度とし、10~110°Cであり、望ましくは40~100°Cである。また、窒素循環によってバージを行う場合は、圧力0~1 MPa・G、望ましくは0.3~0.6 MPa・Gで行う。

【0030】そのほか、失活剤の除去は、系外に失活剤を排出させるほか、有機アルミニウム化合物を用いて、これを失活剤と反応させることにより、残留失活剤の機能を無害なものに変換させることによっても行うことができる。なお、この場合であっても、あらかじめ供給した過剰のガス状失活剤を可能な限り系外へ排出した後に、有機アルミニウム化合物を導入することが好ましい。パウダーを排出して失活した場合の有機アルミニウム化合物の供給位置は特に注意する必要はない。一方、パウダーを保持して失活した場合、有機アルミニウム化合物の注入位置は、前記失活剤の導入と同様重合反応槽のすぐ後が好ましい。これは、重合槽下部から有機アルミニウムを供給した場合、有機アルミニウム化合物が重合槽中に保持されているポリマーパウダーに先に吸着し、系全体に行き渡らず、また、失活剤の一部は配管中のデッドスペースなどにどまる可能性があるからである。有機アルミニウム化合物の供給は、有機アルミニウム化合物の分散を均一にするために、重合反応系に窒素を循環しているとき行うのが望ましい。なお、窒素の循環は圧力0~1 MPa・G、望ましくは0.3~0.6 MPa・Gで行うのが適当である。また、この際の循環ガスの温度は触媒【I】の重合温度と同一とし、例え

ば、10~110°Cであり、好ましくは40~100°Cである。

【0031】上記失活後に系内に導入する有機アルミニウム化合物は、前記工程(1)において助触媒として用いられることがある有機アルミニウム化合物と同様のものを用いることができる。すなわち、ここで用いる有機アルミニウム化合物とは、分子内に少なくとも一個のアルミニウム-炭素原子の結合を有する有機アルミニウム化合物をいう。例えば、(i) 一般式 $R_n A_1 (OR')_m H_p X_q$ (ここで、RおよびR'は炭素原子を通常1~15個、好ましくは1~4個を含む炭化水素基、例えばアルキル基、アリール基、アルケニル基、シクロアルキル基等であり、アルキル基の場合にはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ヘキシル、オクチル等が挙げられる。RおよびR'は同一であっても異なってもよい。Xはハロゲン原子を示し、m、n、p、qはそれぞれ0 < m ≤ 3、0 ≤ n < 3、0 ≤ p < 3および0 ≤ q < 3の範囲にあり、かつm+n+p+q=3を満足する数である。) で表される有機アルミニウム化合物、(ii) 一般式 $MA_1 R_4$ (ここで、MはLi、NaまたはKから選ばれる金属であり、Rは前記と同じ炭化水素基である。) で表される、周期律表第I族金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物などを挙げることができる。

【0032】前記(i)に属する有機アルミニウム化合物としては、例えば

一般式 $R_n A_1 (OR')_m H_p$

(ここで、RおよびR'は前記と同じ炭化水素基である。mは好ましくは1. 5 ≤ m ≤ 3の範囲である。)

一般式 $R_n A_1 X_3-m$

(ここで、Rは前記と同じ炭化水素基である。mは好ましくは0 < m < 3の範囲である。)

一般式 $R_n A_1 H_{3-m}$

(ここで、Rは前記と同じ炭化水素基である。mは好ましくは2 ≤ m < 3の範囲である。)

一般式 $R_n A_1 (OR')_m X_q$

(ここで、RおよびR'は前記と同じ炭化水素基である。Xはハロゲン原子を示し、m、nおよびqは好ましくはそれぞれ0 < m ≤ 3、0 ≤ n < 3、0 ≤ q < 3の範囲にあり、かつm+n+q=3を満足する数である。) で表されるものなどを例示することができる。

【0033】(i)に属する有機アルミニウム化合物として、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-sec-ブチルアルミニウム、トリ-tert-ブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；トリアルケニルアルミニウム；ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブロキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミド等のアルキルアルミニウムセスキハライドのような部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリド等のジアルキルアルミニウムヒドリドおよびエチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリド等のアルキルアルミニウムジヒドリドなど、部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブロキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミド等の部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウム等を例示することができる。前記(i)に属する有機アルミニウム化合物として、LiAl(C₂H₅)₄、LiAl(C₇H₁₅)₄等が挙げられる。また、(i)に類似する有機アルミニウム化合物として、酸素原子や窒素原子を介して2個以上のアルミニウム原子が結合した有機アルミニウム化合物を用いることもできる。このような化合物として、例えば(C₂H₅)₂AlOAl(C₂H₅)₂、(C₄H₉)₂AlOAl(C₄H₉)₂、(C₂H₅)₂AlN(C₂H₅)Al(C₂H₅)₂等を例示することができる。この中でも、トリアルキルアルミニウムが好ましい。上記有機アルミニウム化合物の添加量は、特に制限されないが、投入した失活剤の合計量に対して0.01~100モル倍の範囲から適宜に選択することができる。

【0034】工程(3)
オレフィンの流動床等による気相重合反応においては、流動床反応器にあらかじめ種ポリマーと呼ばれる樹脂の粉末を充填して流動を開始した後に重合反応を開始させる。種ポリマーを使用しないと、供給した触媒が分散し難いため粒状の樹脂が生成せず、従って流動床も形成しないので、流動床による重合反応器においては、運転開始時に必ず種ポリマーが使用される。本発明による失活後、触媒[II]による運転再開に当たっては、槽内に残留するポリマーパウダーを系外に排出し、新たな種ポリマーを充填する方法と、残留するポリマーパウダーをそのまま種ポリマーとして用いる方法とがある。本発明においてはいずれの方法を採用することができる。好ましくは、触媒[II]による運転再開に当たっては、槽内に残留するポリマーパウダーを系外に排出し、新たな種ポリマーを充填する方法が用いられる。

【0035】本発明において触媒[II]による重合に先

立ち重合槽内に充填する種ポリマーは、次の触媒【II】のための重合条件下で前記触媒【I】と同様な活性を有しないような種ポリマーであることが肝要である。すなわち、同一重合条件下、触媒【II】よりもより高分子量のポリオレフィンを生成するような重合活性を有しない種ポリマーであることが肝要である。種ポリマーが、元々触媒【II】のための重合条件下で前記触媒【I】と同様な活性を有する種ポリマーであったり、また次の触媒【II】のための重合条件下で重合活性が復活した結果、前記触媒【I】と同様な重合活性を有する種ポリマーである場合は、いずれも好ましくない。例えば、種ポリマーとして次に述べるような遷移金属系触媒を用いて重合されたようなポリオレフィンパウダーを用いるようなときには、同一重合条件下、触媒【II】よりもより高分子量のポリオレフィンを生成するような重合活性を有することが有り得るのである。

【0036】上記条件が満たされていれば、流動床あるいは攪拌床などの気相重合床を形成しうる粒子であれば特に制限されずに、種ポリマーとして使用できる。通常はポリオレフィン粒子が好ましい。ポリオレフィン粒子としては、特に限定されないが、例えば、触媒【I】を用いて得られたポリマー粒子または触媒【II】を用いて得られたポリマー粒子、ならびに、それぞれのポリマー粒子について活性を保持した粒子と失活処理を施したことにより重合活性を有しないポリマー粒子を種ポリマーとして使用することができる。しかしながら、これらの中で、上述のように工程(4)の重合条件下に触媒【II】よりもより高分子量のポリオレフィンを生成するような重合活性を有する可能性のある粒子を使うことはできない。従って、触媒【I】から得られたポリマー粒子であって触媒【I】の重合活性を保持しているポリマー粒子は種ポリマーとして充填することはできないし、たとえ失活処理を施したことにより重合活性を有しないポリマー粒子であっても触媒【I】の重合機能が何らかの方法で復活する可能性のある粒子もまた使用することができない。

【0037】触媒【II】を用いて得られたポリマー粒子を導入する場合、ポリマー粒子は、失活処理を施しても良く、触媒【II】としての重合活性を有するまま種ポリマーとして用いてもよい。好ましくは、触媒【II】から得られた粒子であって、失活処理を施されず触媒【II】としての重合活性を保持するポリマー粒子である。例えば、別途、触媒【II】を用いたポリオレフィン重合の際に製造したポリオレフィン粒子を、窒素などによる適宜の不活性雰囲気下に保存しておき、これを用いるようにすることができる。

【0038】なお、本発明で使用する種ポリマーとしては、平均粒径が500~1500μmの範囲にあり、かつかさ密度が250~500kg/m³の範囲にある粒子が好ましい。粒径が300μm未満の微粉は少ない方がよ

い。また、種ポリマーの充填量は、流動床または攪拌床を形成し得る量であればよく、特に制限されない。

【0039】重合槽内に保持されたポリマー粒子を種ポリマーとして使用する場合以外は、種ポリマー充填後に、充填時に同伴した酸素などの不純物を取り除くため、不活性ガスを用いてバージを行なうことが好ましい。すなわち、不活性ガスを用いて重合反応系内のバージを行い、同伴された不純物を不活性ガスで置換する。不活性ガスとしては窒素が好ましい。このバージ方法としては、系内に連続的に窒素を流通してもよく、窒素で加圧した後ベントへ排出して減圧しこれを繰り返す方法でもよい。なお、バージの際の温度は触媒【II】による重合温度と同一とし、例えば、10~110°Cであり、好ましくは40~100°Cである。また、窒素等の循環によってバージを行う場合は、圧力0~1MPa·G、好ましくは0.3~0.6MPa·Gで行う。

【0040】工程(4)

種ポリマーとして、触媒【I】または触媒【II】について失活剤により失活処理が施されたポリマー粒子を充填した場合、残留失活剤が触媒【II】の活性に影響を及ぼす恐れがある。従って、このような場合、有機アルミニウム化合物を用いて失活剤と反応させ、無害な化合物、すなわち、触媒毒にならない化合物にすることが好ましい。重合槽内には種ポリマーが充填されているので、有機アルミニウム化合物の注入位置は重合反応槽の出口直後が好ましい。有機アルミニウム化合物自体も触媒【II】の重合に影響を与えることがあるので、供給する量は失活剤の無害化に必要な最小限とすることが好ましい。有機アルミニウム化合物の供給は、有機アルミニウム化合物の分散を均一にするために、重合反応系に窒素を循環しているとき行なうのが望ましい。この窒素の循環は圧力0~1MPa·G、好ましくは0.3~0.6MPa·Gで行う。また、温度は触媒【II】による重合温度と同一とし、例えば、10~110°Cであり、好ましくは40~100°Cである。

【0041】次に、必要に応じてオレフィン等を供給し、昇圧させて、触媒【II】を供給することにより触媒【II】による重合を開始させ、これを定常化させることにより触媒の切替えが達成される。触媒【II】としては、前述のようにオレフィン気相重合用の遷移金属系触媒であって、水素/オレフィンモル比などの同一重合条件下において、高分子量ポリオレフィン生成能を有する遷移金属系触媒【I】よりも、より低分子量のポリオレフィンを生成させる触媒を意味する。MFRの値で10倍以上、好ましくは50倍以上異なる程度まで生成ポリオレフィンの分子量に差がある場合に、本発明は好適に適用される。

【0042】上記条件に合致する限り触媒は特に限定なく使用できる。しかしながら、好ましい触媒【II】は、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期律

表第IV族の遷移金属化合物を含む遷移金属系触媒である。上記シクロペンタジエニル骨格とは、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基等のシクロペンタジエン骨格であって、縮合型または非縮合型の基のいずれも含まれる。置換シクロペンタジエニル基としては、炭素数1～10の炭化水素基、シリル基、シリル置換アルキル基、シリル置換アリール基、シアノ基、シアノアルキル基、シアノアリール基、ハロゲン基、ハロアルキル基、ハロシリル基等から選ばれた少なくとも1種の置換基を有する置換シクロペンタジエニル基である。置換シクロペンタジエニル基の置換基は2個以上有していてもよく、またこれらの置換基が相互に結合して環を形成してもよい。

【0043】上記炭素数1～10の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられ、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ベンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基等のアルキル基；シクロペンチル基などのシクロアルキル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；ベンジル基、ネオフィル基等のアラルキル基等が例示される。これらの中でもアルキル基が好ましい。置換シクロペンタジエニル基の好適なものとしては、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、n-ヘキシルシクロペンタジエニル基、1,3-ジメチルシクロペンタジエニル基、1,3-n-ブチルメチルシクロペンタジエニル基、1,3-n-プロピル(メチルエチル)シクロペンタジエニル基などが具体的に挙げられる。本発明の置換シクロペンタジエニル基としては、これらの中でも炭素数3以上のアルキル基が置換したシクロペンタジエニル基が好ましく、特に1,3-置換シクロペンタジエニル基が好ましい。

【0044】置換基の炭化水素が相互に結合して1または2以上の環を形成する場合の置換シクロペンタジエニル基としては、インデニル基、炭素数1～8の炭化水素基(アルキル基等)等により置換された置換インデニル基；ナフチル基、炭素数1～8の炭化水素基(アルキル基等)等の置換基により置換された置換ナフチル基；炭素数1～8の炭化水素基(アルキル基等)等により置換された置換フルオレニル基等が好適なものとして挙げられる。

【0045】シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期律表第IV族の遷移金属としては、ジルコニウム、チタン、ハフニウム等が挙げられ、特にジルコニウムが好ましい。遷移金属化合物は、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を通常1～3個を有しており、2個以上有する場合は架橋基により互いに結合していくてもよい。なお、このような架橋基としては、炭素数1～4のアルキレン基、アルキルシランジイル基、シランジ

ル基などが挙げられる。

【0046】周期律表第IV族の遷移金属の化合物において、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子としては、代表的なものとして、水素、炭素数1～20の炭化水素基(アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基、ポリエニル基等)、ハロゲン、メタアルキル基、メタアリール基などが挙げられる。

【0047】これらの具体例としては以下のものが挙げられる。ジアルキルメタロセンとして、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジメチル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジフェニル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジフェニル、ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジメチル、ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジフェニルなどがある。モノアルキルメタロセンとしては、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムメチルクロライド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムフェニルクロライド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムメチルクロライド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムフェニルクロライドなどがある。

【0048】モノシクロペンタジエニルチタノセンとしては、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、ペンタエチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド)、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジフェニルなどが挙げられる。ビス(シクロペンタジエニル)チタニウム化合物としては、ビス(インデニル)チタニウムジフェニルまたはジクロライド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)チタニウムジフェニルまたはジクロライド、ジアルキル、トライアルキル、テトラアルキルまたはペンタアルキルシクロペンタジエニルチタニウム化合物としては、ビス(1,2-ジメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジフェニルまたはジクロライド、ビス(1,2-ジエチルシクロペンタジエニル)チタニウムジフェニルまたはジクロライドもしくは他のジハライド錯体；シリコン、アミンまたは炭素連結シクロペンタジエン錯体としては、ジメチルシリルジシクロペンタジエニルチタニウムジフェニルまたはジクロライド、メチレンジシクロペンタジエニルチタニウムジフェニルまたはジクロライド、およびその他のジハライド錯体が挙げられる。

【0049】ジルコノセン化合物としては、ペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロライド、ペンタエチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロライド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジフェニル；アルキル置換シクロペンタジエンとしては、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(n-ブチルシクロペ

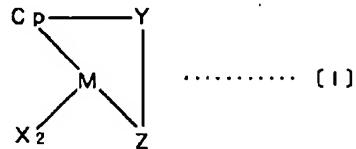
ンタジエニル)ジルコニウムジメチル、それらのハロアルキルまたはジハライド錯体、ジアルキル、トリアルキル、テトラアルキルまたはペンタアルキルシクロペンタジエンとしてはビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(1,2-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、およびそれらのジハライド錯体；シリコンまたは炭素連結シクロペンタジエン錯体としては、ジメチルシリルジシクロペンタジエニルジルコニウムジメチルまたはジハライド、メチレンジシクロペンタジエニルジルコニウムジメチルまたはジハライド、メチレンジシクロペンタジエニルジルコニウムジメチルまたはジハライドなどが挙げられる。

【0050】さらに他のメタロセンとしては、ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド、ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジメチル、ビス(シクロペンタジエニル)バナジウムジクロライドなどが挙げられる。

【0051】本発明の他の周期律表第IV族の遷移金属化合物の例として、下記一般式[I]で示されるシクロペンタジエニル骨格を有する配位子および他の配位子と遷移金属原子とが環を形成するものも挙げられる。

【0052】

【化1】



式中、Cpは前記シクロペンタジエニル骨格を有する配位子、Xは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、アリールシリル基、アリールオキシ基、アルコキシ基、アミド基、シリルオキシ基等を表し、YはO、S、NR、PR、OR、SR、NR₂およびPR₂からなる群から選ばれる2価中性リガンド、ZはSiR₂、CR₂、SiR₂SiR₂、CR₂CR₂、CR=CR、SiR₂CR₂、BR₂およびBRからなる群から選ばれる2価基を示す。ただし、Rは水素または炭素数1~20のアルキル基、アリール基、シリル基、ハロゲン化アルキル基およびハロゲン化アリール基からなる群から選ばれる基を示す。またY、ZまたはYとZの双方からの2個またはそれ以上のR基は縮合環系を形成するものである。Mは周期律表第IV族の遷移金属原子を表す。

【0053】式[I]で表される化合物の例としては、(tert-ブチルアミド)(テトラメチルシクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルジルコニウムジクロライド、(tert-ブチルアミド)(テトラメチルシクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルチタニウムジクロライド、(メチルアミド)(テトラメチルシクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルチタニウムジクロライド、(エチルアミド)(テトラメチルシクロペンタジエニル)メチレンチタニウムジクロライド、(tert-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチルシクロペンタジエニル)シランチタニウムジクロライド、(tert-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチルシクロペンタジエニル)シランチタニウムジクロライド、(ベンジルアミド)ジメチル(テトラメチルシクロペンタジエニル)シランチタニウムジクロライド、(フェニルホスフィド)ジメチル(テトラメチルシクロペンタジエニル)シランチタニウムジクロライドなどが挙げられる。

【0054】上記シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期律表第IV族の遷移金属の化合物からなる遷移金属系触媒のための助触媒としては、前記周期律表第IV族の遷移金属の化合物を重合触媒として有効に機能させ得るもの、または触媒的に活性化された状態のイオン性電荷を均衡させ得るものを用いる。より具体的には、有機アルミニウムオキシ化合物のベンゼンに可溶のアルミニオキサンやベンゼン不溶の有機アルミニウムオキシ化合物、ホウ素化合物、酸化ランタンなどのランタノイド塩、酸化スズ等が挙げられる。これらの中でもアルミニオキサンが最も好ましい。

【0055】また、触媒は無機または有機化合物の担体に担持して使用してもよい。担体としては無機または有機化合物の多孔質酸化物が好ましく、具体的にはSiO₂、Al₂O₃、MgO、ZrO₂、TiO₂、B₂O₃、CaO、ZnO、BaO、ThO₂等またはこれらの混合物が挙げられ、またSiO₂-Al₂O₃、SiO₂-V₂O₅、SiO₂-TiO₂、SiO₂-MgO、SiO₂-Cr₂O₃等も挙げられる。

【0056】本発明の工程(4)における触媒[II]による重合反応は、実質的に気相で行われる。触媒[II]による重合において用いるオレフィンとしては、前記した触媒[I]によるオレフィン重合と同様、通常炭素数2~8、好ましくは2~6のオレフィン、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ベンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルベンテン-1等のα-オレフィンが挙げられる。これらを用いて単独(ホモ)重合または適宜の割合による共重合を行うことができる。共重合としては、たとえばエチレン/プロピレン、エチレン/ブテン-1、エチレン/ベンテン-1、エチレン/ヘキセン-1、エチレン/4-メチルベンテン-1等のエチレンと炭素数3~12のα-オレフィンとの共重合、およびエチレンと他の2種以上のα-オレフィンとの共重合等が挙げられる。また、ポリオレフィンの改質を目的として、ジエンを用いる共重合も可能である。これに用いる

ジエンとしては、ブタジエン、1, 4-ヘキサジエン、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン等が例示される。なお、本願明細書においては重合には共重合の意味も含まれる。反応系へのオレフィンの供給は、単独で供給するかまたは好ましくは適宜の不活性キャリアガス、例えば窒素とともに供給することができる。

【0057】オレフィンの重合条件としては、温度は20°C~300°C、好ましくは40~200°Cであり、圧力は常圧~7MPa・G、好ましくは、0.2MPa・G~6MPa・Gである。分子量調節は、重合温度、触媒のモル比等の重合条件を変えることによって行うことができるが、重合系内に微量の水素を添加することによって行える。また、密度の微調整のため、共重合性の調節剤として有機アルミニウム化合物を添加することもできる。定常運転中は、オレフィン、固体触媒成分【I】が定常的に反応系に導入され、一方、生成したポリマー粒子が抜き出される。上記条件が満たされた粒子を用いて流動床あるいは攪拌床を形成後、適宜、上記の処理を施した後、窒素を循環しながらオレフィンガスを導入し、徐々に圧力を上昇させる。次いで、触媒【II】を、たとえば窒素などの不活性ガスに同伴させて反応器内へ供給する。触媒【II】の供給と共に重合反応が開始し、ポリオレフィン生成量は徐々に上昇し、定常運転の状態に達する。その後はオレフィンと触媒【II】の供給量を定常状態の各所定供給量とすることにより、重合反応は定常的に進行する。

【0058】なお本工程(4)における定常的重合の間、好ましくは有機アルミニウム化合物を添加することができます。この有機アルミニウム化合物としては、前記工程(1)において助触媒として用いられることがある有機アルミニウム化合物と同様のものを用いることができる。すなわち、ここで用いる有機アルミニウム化合物とは、分子内に少なくとも一個のアルミニウム-炭素原子の結合を有する有機アルミニウム化合物をいう。例えば、(i) 一般式 $R_m A_1 (OR')_n H_p X_q$ (ここで、RおよびR'は炭素原子を通常1~15個、好ましくは1~4個を含む炭化水素基、例えばアルキル基、アリール基、アルケニル基、シクロアルキル基等であり、アルキル基の場合にはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ヘキシル、オクチル等が挙げられる。RおよびR'は同一であっても異なってもよい。Xはハロゲン原子を示し、m、n、p、qはそれぞれ0<m≤3、0≤n<3、0≤p<3および0≤q<3の範囲にあり、かつm+n+p+q=3を満足する数である。) で表される有機アルミニウム化合物、(ii) 一般式 $MA_1 R_4$ (ここで、MはLi、NaまたはKから選ばれる金属であり、Rは前記と同じ炭化水素基である。) で表される、周期律表第I族金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物などを挙げることができる。

【0059】前記(i)に属する有機アルミニウム化合物としては、例えば

一般式 $R_m A_1 (OR')_3-m$

(ここで、RおよびR'は前記と同じ炭化水素基である。mは好ましくは1.5≤m≤3の範囲である。)、

一般式 $R_m A_1 X_{3-m}$

(ここで、Rは前記と同じ炭化水素基である。mは好ましくは0<m<3の範囲である。)、

一般式 $R_m A_1 H_{3-m}$

(ここで、Rは前記と同じ炭化水素基である。mは好ましくは2≤m≤3の範囲である。)、

一般式 $R_m A_1 (OR')_n X_q$

(ここで、RおよびR'は前記と同じ炭化水素基である。Xはハロゲン原子を示し、m、nおよびqは好ましくはそれぞれ0<m≤3、0≤n<3、0≤q<3の範囲にあり、かつm+n+q=3を満足する数である。) で表されるものなどを例示することができる。

【0060】(i)に属する有機アルミニウム化合物として、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-sec-ブチルアルミニウム、トリ-tert-ブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；トリアルケニルアルミニウム；ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブロキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシド等のアルキルアルミニウムセスキアルコキシドの他に、 $R_{2.5} A_1 (OR)_{0.5}$ などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド等のジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミド等のアルキルアルミニウムセスキハライドのような部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリド等のジアルキルアルミニウムヒドリドおよびエチルアルミニウムジヒドリド、ブロピルアルミニウムジヒドリド等のアルキルアルミニウムジヒドリドなど、部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブロミド等の部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを例示することができる。前記(i)に属する有機アルミニウム化合物としては、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ 等が挙げられる。また、(i)に類似する有機アルミニウム化合物として、酸素原子や窒素原子を介して2個以上のアルミニウム原子が結合した有機アル

ミニウム化合物を用いることもできる。このような化合物として、例えば $(C_2H_5)_2AlOA1$ ($C_2H_5)_2$ 、 $(C_4H_9)_2AlOA1$ ($C_4H_9)_2$ 、 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ 等を例示することができる。これらの中でも、トリアルキルアルミニウムが好ましい。上記有機アルミニウム化合物の添加量は、特に制限されないが、工程(4)で用いられる触媒[I]としての遷移金属を含有する化合物に対して0.01~10.00モル倍の範囲から適宜に選択することができる。

【0061】上記の方法により、触媒切替え後のグレードがフィルムグレードのような場合であっても、触媒切替えによるゲルの発生が少なく、円滑でかつオフグレード品等のロスの少ない触媒切替えが可能となる。

【0062】

【発明の実施の形態】

(1) 高分子量ポリオレフィンを生成する遷移金属系触媒[I]によりオレフィンを気相状態で重合する工程、
(2) 反応系内に存在する触媒[I]を失活させる工程、
(3) 触媒[I]による重合活性を有しないポリオレフィン粒子を種ポリマーとして充填する工程および
(4) 低分子量ポリオレフィンを生成する遷移金属系触媒[II]を供給して重合を再開する工程を用いることにより、支障なく迅速に触媒の切替えを実施することができる。

【0063】

【実施例】以下に、本発明を実施例および比較例により具体的に説明する。

＜触媒調製例＞

「触媒A」攪拌機および還流冷却器を付けた500mlの三つ口フラスコに600°Cで焼成した SiO_2 50gを入れて、脱水ヘキサン160ml、四塩化チタン2.2mlを加え、ヘキサンの還流下で3時間反応させた。冷却後、ジエチルアルミニウムクロライドのヘキサン溶液(1mmol/cc)を30ml加え、再びヘキサンの還流下で2時間反応させた後、120°Cで減圧乾燥を行い、ヘキサンを除去した。得られた反応生成物を成分(I)とする。別に、直径1/2インチのステンレススチール製ポール25個を入れた内容積400mlのステンレススチール製ポットに、市販の無水塩化マグネシウム10gおよびアルミニウムトリエトキシド4.2gを入れ、窒素雰囲気下の室温において、16時間ボールミーリングを行い反応生成物を得た。これを成分(II)とする。上記成分(II)の5.4gを脱水エタノール160mlに溶解させ、その溶液全量を成分(I)を収容する三つ口フラスコに加え、エタノールの還流下で3時間反応させた後、150°Cで6時間減圧乾燥を行い、固体触媒成分を得た。得られた固体触媒成分1g中のチタン含有量15mgであった。

【0064】「触媒B」窒素雰囲気下で電磁誘導攪拌機付き300mlナス型フラスコに精製トルエン60ml

を入れ、ついでビスインデニルジルコニウムジクロライド(Ind_2ZrCl_2)0.78gと[I]メチルアルミノキサンのトルエン溶液(Witco社製、濃度1.3mol/l)120mlを加え室温で1時間反応させた。この溶液をA溶液とする。次に、窒素雰囲気下で攪拌機付き500ml三つ口フラスコに予め600°Cで5時間焼成した[III]シリカ(富士デヴィソン化学(株)製、グレード#952、表面積300m²/g)50gを加えたのち、前記A溶液の全量を添加し、室温で2時間攪拌した。次いで窒素プローを行い溶媒を除去して固体触媒Bを得た。

【0065】<触媒失活と失活量の確認実験>小規模なオートクレーブによる実験で、触媒AおよびBのいずれも、充分な量の水分と接触させることにより失活し、オレフィン重合活性を喪失することを確認した。また、水で一旦失活された触媒AおよびBのいずれも、下記の各実施例および比較例における工程(4)に対応する重合条件下においては、その重合活性が復活することはないことを確認した。すなわち、充分乾燥した内容積3リットルのバッチ式重合反応器内に、1.5mmolのトリエチルアルミニウムを供給後、全圧が6kgf/cm²・Gになるように、エチレン/ブテン-1/水素比(モル比、以下同様)=1/0.4/0.1の混合ガスおよび窒素(0.5kgf/cm²・G)を導入し、温度は85°Cとする。次に触媒「I」を約100mg供給して、2時間重合を行う。その後、所定の失活剤を所定量導入して反応が停止するのを確認する。必要ならば、所定量を変えて繰り返す。反応停止後、窒素で7kgf/cm²・Gまで加圧して脱圧する操作を9回繰り返すことにより、反応器内のガスを充分窒素で置換した後、全圧が6kgf/cm²・Gになるように、エチレン/ブテン-1比=1/0.08の混合ガスおよび窒素(0.5kgf/cm²・G)を導入し、反応器内温度を75°Cとする。これは触媒「II」が重合活性を示す条件である。その後、トリエチルアルミニウムを0.5mmol供給し、1時間そのまま保持する操作を繰り返すことにより、トリエチルアルミニウムの合計の供給量が既に使用した失活剤と等モルの量になるまで加える。この操作の間、重合反応が回復するか否かを確認する。上記実験から、トリエチルアルミニウムを供給しても重合活性が回復しないために必要な失活剤の量を、単位触媒重量当たりの量として求める。流動床反応器の平均滞留時間と触媒供給速度から流動床系内の触媒滞留量を求め、これに対応する必要失活剤量の10倍量を適量の失活剤量とする。また、パウダーを保持したまま失活する以下の各実施例および比較例において、失活剤導入配管6からの失活剤導入が終了した時点で、重合槽内のポリマーパウダーを窒素雰囲気下で一部採取し、上記と同様のバッチ式重合器内に採取したポリマーパウダーを充填する。その後、工程(4)における触媒「II」のための重合条件下に、トリエチルアルミニウムを適量供給

し、重合反応が回復しないことを確認する。水を失活剤とする場合について説明したが、他の失活剤を使用する場合も同様に行うことができる。

【0066】<ゲル測定法>工程(4)で使用する触媒(II)の供給後、累積生産量として槽内滞留量の約20倍量が生産された時のポリマー粒子を採取し、混練および押出しを行って造粒する。造粒したペレットを、Tダイにより厚さ90μmに製膜する。このようにして製膜したフィルムのゲル(フィッシュアイ)を、単位面積当たりの数(100cm²当たりに存在する50μm~170μmのゲル)として測定した。フィルム業界で一般に認められているゲルレベルの合格値の上限値を1として、これに対する相対値でゲルの量を評価する。したがって、より低い値がゲルの少ないフィルムであることを示す。

【0067】<実施例1>図1に示す直径25cmの流動床反応器を使用した。流動床反応器1は上部空間区域2および流動床区域3からなり、流動床区域3の底部にはガス分散板4が設けられている。プロワー12を用いて系内のガス流動床反応器1、ガス循環配管11、プロワー12および冷却器13からなる経路を通して流量8.8Nm³/hで循環し、循環ガス温度の調節により温度85°Cに保持した。オレフィン供給配管7よりエチレンおよびブテン-1を供給し、気相中のエチレン/ブテン-1/水素比=1/0.4/0.1、および窒素濃度30mol%となるように各ガス量の調節を行い、全圧1.9kgf/cm²・Gに保持した。なお、水素はオレフィン類と共にオレフィン供給配管7から供給した。触媒調製例で得た触媒[A]を1.0g/hの供給速度で触媒供給配管8により供給した。また、助触媒として、トリエチルアルミニウムを0.8g/hの速度でヘキサン溶液として助触媒供給配管5-①から供給した。重合体粒子排出バルブ14および15を通して排出されたエチレン-ブテン-1共重合体の生成速度は4.1kg/hであった。また、その性状はMFR 0.9dg/min、密度921kg/m³であり、外観は白色であった。

【0068】つぎに、重合能力を低下させるために、触媒[A]の供給を停止し、その後、ガス組成および重合温度を48時間維持した。助触媒のトリエチルアルミニウム供給速度はポリエチレン生成速度の減少にあわせて低下させた。48時間後、流動床上下の差圧計の指示値はほとんど変化せず、実質的な反応は停止した。循環ガスをペント配管9から放出し、系内の圧力を20分で6kgf/cm²・Gまで下げ、また同時に温度を50°Cまで低下させた。プロワー12を用いて系内のガスを流量1.6Nm³/hでペント配管より放出しながら、他方において窒素供給配管10より窒素を導入し、5時間圧力を6kgf/cm²・Gに保持した。

【0069】プロワー12でガスを循環させたまま、失活剤導入配管6より、湿潤窒素を用いて、5時間かけて

前記「触媒失活と失活量の確認実験」により求めた量の水分を導入し、この湿潤窒素導入量に相当する量のガスをペント配管9から放出した。温度を90°Cに上げ、プロワー12を用いて循環し、さらに、系内のガスを流量1.6Nm³/hでペント配管より放出しながら、他方において窒素供給配管10より窒素を導入し、24時間圧力を6kgf/cm²・Gに保持した。次に、プロワー12を停止し、系内の圧力が常圧に達するまでガスペント配管9から放出した。繰り返して、系内を窒素で5kgf/cm²・Gまで昇圧した後、常圧まで放出する操作を5回繰り返した。

【0070】次いで、重合反応器内を窒素ガスで5kgf/cm²・Gに昇圧し、プロワー12を用いて系内のガスを流動床反応器1、ガス循環配管11、プロワー12および冷却器13からなる経路を通して、流量8.8Nm³/hで循環し、循環ガス温度の調節により温度75°Cに保持した。気相中のエチレン/ブテン-1比=1/0.08、および窒素30モル%となるように各ガス量の調節を行い、全圧は1.9kgf/cm²・Gに保持した。次に、トリエチルアルミニウムを5g/hの速度でアルキルアルミニウム供給配管5-②から6時間供給した。トリエチルアルミニウムの供給速度を2.5mg/hに低下させ、1時間後に前記触媒調製例で得た触媒[B]を0.7g/hの速度で触媒供給配管8により供給し、重合反応を開始した。重合反応開始後、徐々にポリマー生成速度は増大し、24時間後には3.1kg/hに達した。運転はそのまま順調に継続し、重合体粒子排出バルブ14および15を通して排出されたエチレン-ブテン-1共重合体の生成速度は3.2kg/hであった。また、その性状はMFR 1.9dg/min、密度911kg/m³であり、外観は透明感を帯びた白色で、平均粒径660μmの均一な粒子であった。得られた共重合体粒子について、前記「ゲル測定法」に従いフィルムのゲル(フィッシュアイ)を測定した結果を表1に示す。

【0071】<比較例1>実施例1において、失活剤を導入しない他は、ほぼ同様の操作を行った。すなわち、プロワー12を用いて系内のガス流動床反応器1、ガス循環配管11、プロワー12および冷却器13からなる経路を通して流量8.8Nm³/hで循環し、循環ガス温度の調節により温度85°Cに保持した。気相中のエチレン/ブテン-1/水素比=1/0.4/0.1、および窒素濃度30mol%となるように各ガス量の調節を行い、全圧1.9kgf/cm²・Gに保持した。触媒調製例で得た触媒[A]を1.0g/hの供給速度で触媒供給配管8により供給した。また、助触媒として、トリエチルアルミニウムを0.8g/hの速度でヘキサン溶液として助触媒供給配管5-①から供給した。重合体粒子排出バルブ14および15を通して排出されたエチレン-ブテン-1共重合体の生成速度は4.0kg/hであった。また、その性状はMFR 0.9dg/min、密度920kg/m³であり、外観は白色であった。

【0072】つぎに、重合能力を低下させるために、触媒[A]の供給を停止し、その後、ガス組成および重合温度を48時間維持した。助触媒のトリエチルアルミニウム供給速度はポリエチレン生成速度の減少にあわせて低下させた。48時間後、流動床上下の差圧計の指示値はほとんど変化せず、実質的な反応は停止した。循環ガスをベント配管9から放出し、系内の圧力を20分で5kgf/cm²・Gまで下げ、また同時に温度を75°Cまで低下させた。プロワー12を用いて系内のガスを流量1.6Nm³/hでベント配管より放出しながら、他方において窒素供給配管10より窒素を導入し、5時間圧力を5kgf/cm²・Gに保持した。

【0073】次いで、実施例1のように失活剤を導入することなしに、気相中のエチレン/ブテン-1比=1/0.08、および窒素30モル%となるように各ガス量の調節を行い、全圧は1.9kgf/cm²・Gに保持した。次に、トリエチルアルミニウムを50mg/hの速度でアルキルアルミニウム供給配管5-②から3時間供給した。トリエチルアルミニウムの供給速度を2.5mg/hに低下させ、1時間後に前記触媒調製例で得た触媒

[B]を0.7g/hの速度で触媒供給配管8により供給し、重合反応を開始した。重合反応開始後、徐々にポリマー生成速度は増大し、12時間後には3.2kg/hに達した。運転はそのまま順調に継続し、重合体粒子排出バルブ14および15を通して排出されたエチレン-ブテン-1共重合体の生成速度は3.2kg/hであった。また、その性状はMFR 1.8dg/min、密度9.11kg/m³であり、外観は透明感を帯びた白色で、平均粒径6.70μmの均一な粒子であった。得られた共重合体粒子について、前記「ゲル測定法」に従いフィルムのゲル(フィッシュアイ)を測定した結果を表1に示す。

【0074】<実施例2>図1に示したものと同様な、直径2.5cmの流動床反応器を使用した。プロワー12を用いて系内のガス流動床反応器1、ガス循環配管11、プロワー12および冷却器13からなる経路を通して流量8.8Nm³/hで循環し、循環ガス温度の調節により温度85°Cに保持し。気相中のエチレン/ブテン-1/水素比=1/0.4/0.1、および窒素濃度30mol%となるように各ガス量の調節を行い、全圧1.9kgf/cm²・Gに保持した。触媒調製例で得た触媒[A]を1.0g/hの供給速度で触媒供給配管により供給した。また、助触媒として、トリエチルアルミニウムを0.8g/hの速度でヘキサン溶液として助触媒供給配管5-①から供給した。重合体粒子排出バルブ14および15を通して排出されたエチレン-ブテン-1共重合体の生成速度は4.1kg/hであった。また、その性状はMFR 1.0dg/min、密度9.20kg/m³であり、外観は白色であった。

【0075】つぎに、重合能力を低下させるために、触媒[A]の供給を停止し、その後、ガス組成および重合

温度を48時間維持した。助触媒のトリエチルアルミニウム供給速度はポリエチレン生成速度の減少にあわせて低下させた。48時間後、流動床上下の差圧計の指示値はほとんど変化せず、実質的な反応は停止した。循環ガスをベント配管9から放出し、系内の圧力を20分で6kgf/cm²・Gまで下げ、また同時に温度を50°Cまで低下させた。プロワー12を用いて系内のガスを流量1.6Nm³/hでベント配管より放出しながら、他方において窒素供給配管10より窒素を導入し、5時間圧力を6kgf/cm²・Gに保持した。

【0076】プロワー12でガスを循環させたまま、失活剤導入配管6より、温潤窒素を用いて、5時間かけて前記「触媒失活と失活量の確認実験」により求めた量の水分を導入し、温潤窒素導入量に相当する量のガスをベント配管9から放出した。温度を90°Cに上げ、プロワー12を用いて系内のガスを流量1.6Nm³/hでベント配管より放出しながら、他方において窒素供給配管10より窒素を導入し、24時間圧力を6kgf/cm²・Gに保持した。次に、プロワー12を停止し、系内の圧力が常圧に達するまでガスベント配管9から放出した。続いて、系内を窒素で5kgf/cm²・Gまで昇圧した後、常圧まで放出する操作を5回繰り返した。

【0077】次に、窒素を窒素供給配管10より導入し、圧力を5kgf/cm²・Gに保持し、プロワー12でガスを循環させ、温度90°Cで、トリエチルアルミニウムを5g/hの速度でアルキルアルミニウム供給配管5-②から6時間供給した。ついで、流動床反応器1内の重合体粒子を重合体粒子排出バルブ14および15を通して排出させた。流動床反応器内の圧力を常圧まで下げ、別に触媒[B]を用いて定常時に得られた重合体粒子を窒素雰囲気下であらかじめ保存しておいた平均粒径6.50μmの直鎖低密度ポリエチレン1.7kgを、種ポリマーとして窒素雰囲気下で反応器へ充填した。窒素供給配管10より窒素を供給し、系内の圧力を5kgf/cm²・Gまで昇圧した後、脱圧し、これを3回繰り返した。

【0078】次いで反応器内を窒素ガスで5kgf/cm²・Gに昇圧し、プロワー12を用いて系内のガス流動床反応器1、ガス循環配管11、プロワー12および冷却器13からなる経路を通して流量8.8m³/hで循環し、循環ガス温度の調節により温度75°Cに保持した。次いで、トリエチルアルミニウムを50mg/hの速度でアルキルアルミニウム供給配管5-②から3時間供給した。ついで、トリエチルアルミニウムの供給速度を2.5mg/hに低下させ、気相中のエチレン/ブテン-1比=1/0.08、および窒素濃度30モル%となるように各ガス量の調節を行い、全圧1.9kgf/cm²・Gに保持した。この時点で、すでに反応が確認された。1時間後に前記触媒調製例で得た触媒[B]を0.7g/hの速度で触媒供給配管8により供給し、重合反応を開始した。重合反応開始後、徐々にポリマー生成速度は増大し、24時間

後には3.0 kg/hに達した。運転はそのまま順調に継続し、重合粒子排出バルブ14および15を通して排出されたエチレン-ブテン-1共重合体の生成速度は3.1 kg/hであった。また、その性状はMFR 1.9 dg/min、密度911 kg/m³であり、外観は透明感を帯びた白色で、平均粒径650 μmの均一な粒子であった。得られた共重合粒子について、前記「ゲル測定法」に従いフィルムのゲル（フィッシュアイ）を測定した結果を表1に示す。

【0079】<比較例2>実施例2において、運転再開時に使用する種ポリマーとして、触媒[A]を用いて製造されたポリマーであって失活処理をされていないものを用いた他は、ほぼ同様の操作を行った。すなわち、プロワー12を用いて系内のガス流動床反応器1、ガス循環配管11、プロワー12および冷却器13からなる経路を通して流量8.8 Nm³/hで循環し、循環ガス温度の調節により温度85°Cに保持した。気相中のエチレン/ブテン-1/水素比=1/0.4/0.1、および窒素濃度30 mol 1%となるように各ガス量の調節を行い、全圧1.9 kgf/cm²·Gに保持した。触媒調製例で得た触媒[A]を1.0 g/hの供給速度で触媒供給配管により供給した。また、助触媒として、トリエチルアルミニウムを0.8 g/hの速度でヘキサン溶液として助触媒供給配管5-①から供給した。重合粒子排出バルブ14および15を通して排出されたエチレン-ブテン-1共重合体の生成速度は4 kg/hであった。また、その性状はMFR 1.0 dg/min、密度920 kg/m³であり、外観は白色であった。

【0080】つぎに、重合能力を低下させるために、触媒[A]の供給を停止し、その後、ガス組成および重合温度を48時間維持した。助触媒のトリエチルアルミニウム供給速度はポリエチレン生成速度の減少にあわせて低下させた。48時間後、流動床上下の差圧計の指示値はほとんど変化せず、実質的な反応は停止した。循環ガスをベント配管9から放出し、系内の圧力を20分で6 kgf/cm²·Gまで下げ、また同時に温度を50°Cまで低下させた。プロワー12を用いて系内のガスを流量1.6 Nm³/hでベント配管より放出しながら、他方において窒素供給配管10より窒素を導入し、5時間圧力を6 kgf/cm²·Gに保持した。

【0081】プロワー12でガスを循環させたまま、失活剤導入配管6より、温潤窒素を用いて、5時間かけて前記「触媒失活と失活量の確認実験」により求めた量の水分を導入し、温潤窒素導入量に相当する量のガスをベント配管9から放出した。温度を90°Cに上げ、プロワー12を用いて系内のガスを流量1.6 Nm³/hでベント配管より放出しながら、他方において窒素供給配管10より窒素を導入し、24時間圧力を6 kgf/cm²·Gに保持した。次に、プロワー12を停止し、系内の圧力が常圧に達するまでガスベント配管9から放出した。続いて、系

内を窒素で5 kgf/cm²·Gまで昇圧した後、常圧まで放出する操作を5回繰り返した。

【0082】次に、窒素を窒素供給配管10より導入し、圧力を5 kgf/cm²·Gに保持し、プロワー12でガスを循環させ、温度90°Cで、トリエチルアルミニウムを5 g/hの速度でアルキルアルミニウム供給配管5-②から6時間供給した。ついで、流動床反応器1内の重合粒子を重合粒子排出バルブ14および15を通して排出させた。流動床反応器内の圧力を常圧まで下げ、別に触媒[A]を用いて定常時に得られた重合粒子を窒素雰囲気下であらかじめ保存しておいた平均粒径780 μmの直鎖低密度ポリエチレン16 kgを、種ポリマーとして窒素雰囲気下で反応器へ充填した。窒素供給配管10より窒素を供給し、系内の圧力を5 kgf/cm²·Gまで昇圧した後、脱圧し、これを3回繰り返した。

【0083】次いで反応器内を窒素ガスで5 kgf/cm²·Gに昇圧し、プロワー12を用いて系内のガス流動床反応器1、ガス循環配管11、プロワー12および冷却器13からなる経路を通して流量8.8 Nm³/hで循環し、循環ガス温度の調節により温度75°Cに保持した。次いで、トリエチルアルミニウムを5.0 mg/hの速度でアルキルアルミニウム供給管5-②から3時間供給した。ついで、トリエチルアルミニウムの供給速度を2.5 mg/hに低下させ、気相中のエチレン/ブテン-1比=1/0.08、および窒素濃度30 mol%となるように各ガス量の調節を行い、全圧1.9 kgf/cm²·Gに保持した。この時点で、すでに反応が確認された。1時間後に前記触媒調製例で得た触媒[B]を0.7 g/hの速度で触媒供給配管8により供給し、重合反応を開始した。重合反応開始後、徐々にポリマー生成速度は増大し、24時間後には3.1 kg/hに達した。運転はそのまま順調に継続し、重合粒子排出バルブ14および15を通して排出されたエチレン-ブテン-1共重合体の生成速度は3.1 kg/hであった。また、その性状はMFR 2.0 dg/min、密度912 kg/m³であり、外観は透明感を帯びた白色で、平均粒径660 μmの均一な粒子であった。得られた共重合粒子について、前記「ゲル測定法」に従いフィルムのゲル（フィッシュアイ）を測定した結果を表1に示す。

【0084】<実施例3>実施例2において、運転再開時に使用する種ポリマーが触媒[B]を用いて製造され、かつ失活処理を施したポリマーである以外はほぼ同様の操作を行った。すなわち、プロワー12を用いて系内のガス流動床反応器1、ガス循環配管11、プロワー12および冷却器13からなる経路を通して流量8.8 Nm³/hで循環し、循環ガス温度の調節により温度85°Cに保持した。気相中のエチレン/ブテン-1/水素比=1/0.4/0.1、および窒素濃度30 mol 1%となるように各ガス量の調節を行い、全圧1.9 kgf/cm²·Gに保持した。触媒調製例で得た触媒[A]を1.0 g/hの

供給速度で触媒供給配管により供給した。また、助触媒として、トリエチルアルミニウムを0.8g/hの速度でヘキサン溶液として助触媒供給配管5-①から供給した。重合体粒子排出バルブ14および15を通して排出されたエチレン-ブテン-1共重合体の生成速度は3.9kg/hであった。また、その性状はMFR 0.9dg/min、密度920kg/m³であり、外観は白色であった。

【0085】つぎに、重合能力を低下させるために、触媒[A]の供給を停止し、その後、ガス組成および重合温度を48時間維持した。助触媒のトリエチルアルミニウム供給速度はポリエチレン生成速度の減少にあわせて低下させた。48時間後、流動床上下の差圧計の指示値はほとんど変化せず、実質的な反応は停止した。循環ガスをベント配管9から放出し、系内の圧力を20分で6kgf/cm²・Gまで下げ、また同時に温度を50℃まで低下させた。プロワー12を用いて系内のガスを流量1.6Nm³/hでベント配管より放出しながら、他方において窒素供給配管10より窒素を導入し、5時間圧力を6kgf/cm²・Gに保持した。

【0086】プロワー12でガスを循環させたまま、失活剤導入配管6より、湿潤窒素を用いて、5時間かけて前記「触媒失活と失活量の確認実験」により求めた量の水分を導入し、湿潤窒素導入量に相当する量のガスをベント配管9から放出した。温度を90℃に上げ、プロワー12を用いて系内のガスを流量1.6Nm³/hでベント配管より放出しながら、他方において窒素供給配管10より窒素を導入し、24時間圧力を6kgf/cm²・Gに保持した。次に、プロワー12を停止し、系内の圧力が常圧に達するまでガスベント配管9から放出した。続いて、系内を窒素で5kgf/cm²・Gまで昇圧した後、常圧まで放出する操作を5回繰り返した。

【0087】次に、窒素を窒素供給配管10より導入し、圧力を5kgf/cm²・Gに保持し、プロワー12でガスを循環させ、温度90℃で、トリエチルアルミニウムを5g/hの速度でアルキルアルミニウム供給配管5-②から6時間供給した。ついで、流動床反応器1内の重合体粒子を重合体粒子排出バルブ14および15を通して排出させた。流動床反応器内の圧力を常圧まで下げ、別に触媒[B]を用いて定常時に得られた重合体粒子を上部を閉じていない紙袋の中であらかじめ2週間保存しておいた平均粒径650μmの直鎖低密度ポリエチレン(すなわち、大気によって失活されたもの)17kgを種ポリマーとして反応器へ充填した。窒素供給配管10より窒素を供給し、系内の圧力を5kgf/cm²・Gまで昇圧した後、脱圧し、これを6回繰り返した。ついで、温度を90℃に上げ、プロワー12を用いて循環し、さらに、系内のガスを流量1.6Nm³/hでベント配管より放出しながら、他方において窒素供給配管10より窒素を導入し、24時間圧力を6kgf/cm²・Gに保持した。次に、

プロワー12を停止し、系内の圧力が常圧に達するまでガスベント配管9から放出した。続いて、系内を窒素で5kgf/cm²・Gまで昇圧した後、常圧まで放出する操作を5回繰り返した。

【0088】次いで反応器内を窒素ガスで5kgf/cm²・Gに昇圧し、プロワー12を用いて系内のガス流動床反応器1、ガス循環配管11、プロワー12および冷却器13からなる経路を通して流量8.8Nm³/hで循環し、循環ガス温度の調節により温度75℃に保持した。気相中のエチレン/ブテン-1比=1/0.08、および窒素濃度30モル%となるように各ガス量の調節を行い、全圧1.9kgf/cm²・Gに保持した。次いで、トリエチルアルミニウムを5g/hの速度でアルキルアルミニウム供給配管5-②から4時間供給した。トリエチルアルミニウムの供給速度を25mg/hに低下させ、1時間後に前記触媒調製例で得た触媒[B]を0.7g/hの速度で触媒供給配管8により供給し、重合反応を開始した。重合反応開始後、徐々にポリマー生成速度は増大し、24時間後には3.0kg/hに達した。運転はそのまま順調に継続し、重合体粒子排出バルブ14および15を通して排出されたエチレン-ブテン-1共重合体の生成速度は3.1kg/hであった。また、その性状はMFR 2.0dg/min、密度910kg/m³であり、外観は透明感を帯びた白色で、平均粒径650μmの均一な粒子であった。得られた共重合体粒子について、前記「ゲル測定法」に従いフィルムのゲル(フィッシュアイ)を測定した結果を表1に示す。

【0089】<実施例4>実施例2において、運転再開時に使用した種ポリマーが触媒[A]を用いて製造され、失活処理を施したものである以外はほぼ同様の操作を行った。すなわち、プロワー12を用いて系内のガス流動床反応器1、ガス循環配管11、プロワー12および冷却器13からなる経路を通して流量8.8Nm³/hで循環し、循環ガス温度の調節により温度85℃に保持した。気相中のエチレン/ブテン-1/水素比=1/0.4/0.1、および窒素濃度30mol%となるように各ガス量の調節を行い、全圧1.9kgf/cm²・Gに保持した。触媒調製例で得た触媒[A]を1.0g/hの供給速度で触媒供給配管により供給した。また、助触媒として、トリエチルアルミニウムを0.8g/hの速度でヘキサン溶液として助触媒供給配管5-①から供給した。重合体粒子排出バルブ14および15を通して排出されたエチレン-ブテン-1共重合体の生成速度は3.9kg/hであった。また、その性状はMFR 1.1dg/min、密度921kg/m³であり、外観は白色であった。

【0090】つぎに、重合能力を低下させるために、触媒[A]の供給を停止し、その後、ガス組成および重合温度を48時間維持した。助触媒のトリエチルアルミニウム供給速度はポリエチレン生成速度の減少にあわせて低下させた。48時間後、流動床上下の差圧計の指示値

はほとんど変化せず、実質的な反応は停止した。循環ガスをペント配管9から放出し、系内の圧力を20分で6 kgf/cm²·Gまで下げ、また同時に温度を50°Cまで低下させた。プロワー12を用いて系内のガスを流量1.6 Nm³/hでペント配管より放出しながら、他方において窒素供給配管10より窒素を導入し、5時間圧力を6 kgf/cm²·Gに保持した。

【0091】プロワー12でガスを循環させたまま、失活剤導入配管6より、湿潤窒素を用いて、5時間かけて前記「触媒失活と失活量の確認実験」により求めた量の水分を導入し、湿潤窒素導入量に相当する量のガスをペント配管9から放出した。温度を90°Cに上げ、プロワー12を用いて系内のガスを流量1.6 Nm³/hでペント配管より放出しながら、他方において窒素供給配管10より窒素を導入し、24時間圧力を6 kgf/cm²·Gに保持した。次に、プロワー12を停止し、系内の圧力が常圧に達するまでガスペント配管9から放出した。続いて、系内を窒素で5 kgf/cm²·Gまで昇圧した後、常圧まで放出する操作を5回繰り返した。

【0092】次に、窒素を窒素供給配管10より導入し、圧力を5 kgf/cm²·Gに保持し、プロワー12でガスを循環させ、温度90°Cで、トリエチルアルミニウムを5 g/hの速度でアルキルアルミニウム供給配管5-②から6時間供給した。ついで、流動床反応器1内の重合体粒子を重合体粒子排出バルブ14および15を通して排出させた。プロワー12を停止し、流動床反応器内の圧力を常圧まで下げ、別に触媒[A]を用いて定常時に得られた重合体粒子を上部を閉じていない紙袋で3週間あらかじめ保存しておいた平均粒径8.10 μmの直鎖低密度ポリエチレン（すなわち、大気によって失活されたものである）1.6 kgを種ポリマーとして反応器へ充填した。窒素供給配管10より窒素を供給し、系内の圧力を5 kgf/cm²·Gまで昇圧した後、脱圧し、これを6回繰り返した。ついで、温度を90°Cに上げ、プロワー12を用いて循環し、さらに、系内のガスを流量1.6 Nm³/hでペント配管より放出しながら、他方において窒素供給配管10より窒素を導入し、24時間圧力を6 kgf/cm²·Gに保持した。次に、プロワー12を停止し、系内の圧力が常圧に達するまでガスペント配管9から放出した。続いて、系内を窒素で5 kgf/cm²·Gまで昇圧した後、常圧まで放出する操作を5回繰り返した。

【0093】次いで反応器内を窒素ガスで5 kgf/cm²·Gに昇圧し、プロワー12を用いて系内のガス流動床反応器1、ガス循環配管11、プロワー12および冷却器13からなる経路を通して流量8.8 Nm³/hで循環し、循環ガス温度の調節により温度75°Cに保持した。気相中のエチレン/ブテン-1比=1/0.08、および窒素濃度30モル%となるように各ガス量の調節を行い、全圧1.9 kgf/cm²·Gに保持した。次いで、トリエチルアルミニウムを5 g/hの速度でアルキルアルミニウム供給配管5-②

から4時間供給した。トリエチルアルミニウムの供給速度を2.5 mg/hに低下させ、1時間後に前記触媒調製例で得た触媒[B]を0.7 g/hの速度で触媒供給配管8により供給し、重合反応を開始した。重合反応開始後、徐々にポリマー生成速度は増大し、24時間後には3.0 kg/hに達した。運転はそのまま順調に継続し、重合体粒子排出バルブ14および15を通して排出されたエチレン-ブテン-1共重合体の生成速度は3.1 kg/hであった。また、その性状はMFR 1.9 dg/min、密度911 kg/m³であり、外観は透明感を帯びた白色で、平均粒径650 μmの均一な粒子であった。得られた共重合体粒子について、前記「ゲル測定法」に従いフィルムのゲル（フィッシュアイ）を測定した結果を表1に示す。

【0094】<実施例5>図1に示したものと同様な、直径2.5 cmの流動床反応器を使用した。プロワー12を用いて系内のガス流動床反応器1、ガス循環配管11、プロワー12および冷却器13からなる経路を通して流量8.8 Nm³/hで循環し、循環ガス温度の調節により温度85°Cに保持した。気相中のエチレン/ブテン-1/水素比=1/0.4/0.1、および窒素濃度30モル%となるように各ガス量の調節を行い、全圧1.9 kgf/cm²·Gに保持した。触媒調製例で得た触媒[A]を1.0 g/hの供給速度で触媒供給配管により供給した。また、助触媒として、トリエチルアルミニウムを0.8 g/hの速度でヘキサン溶液として助触媒供給配管5-①から供給した。重合体粒子排出バルブ14および15を通して排出されたエチレン-ブテン-1共重合体の生成速度は3.9 kg/hであった。また、その性状はMFR 1.1 dg/min、密度919 kg/m³であり、外観は白色であった。

【0095】つぎに、重合能力を低下させるために、触媒[A]の供給を停止し、その後、ガス組成および重合温度を48時間維持した。助触媒のトリエチルアルミニウム供給速度はポリエチレン生成速度の減少にあわせて低下させた。48時間後、流動床上下の差圧計の指示値はほとんど変化せず、実質的な反応は停止した。ついで、プロワー12でガスを循環させたまま、流動床反応器1内の重合体粒子を重合体粒子排出バルブ14および15を通して排出させた。循環ガスをペント配管9から放出し、系内の圧力を20分で6 kgf/cm²·Gまで下げ、また同時に温度を50°Cまで低下させた。プロワー12を用いて系内のガスを流量1.6 Nm³/hでペント配管より放出しながら、他方において窒素供給配管10より窒素を導入し、5時間圧力を6 kgf/cm²·Gに保持した。

【0096】プロワー12でガスを循環させたまま、失活剤導入配管6より、湿潤窒素を用いて、5時間かけて前記「触媒失活と失活量の確認実験」により求めた量の水分を導入し、湿潤窒素導入量に相当する量のガスをペント配管9から放出した。温度を90°Cに上げ、プロワー12を用いて系内のガスを流量1.6 Nm³/hでペント配管より放出しながら、他方において窒素供給配管10より窒素を導入し、5時間圧力を6 kgf/cm²·Gに保持した。

—12を用いて系内のガスを流量1.6Nm³/hでペント配管より放出しながら、他方において窒素供給配管10より窒素を導入し、24時間圧力を6kgf/cm²・Gに保持した。次に、プロワー12を停止し、系内の圧力が常圧に達するまでガスペント配管9から放出した。続いて、系内を窒素で5kgf/cm²・Gまで昇圧した後、常圧まで放出する操作を5回繰り返した。

【0097】次に、窒素を窒素供給配管10より導入し、圧力を5kgf/cm²・Gに保持し、プロワー12でガスを循環させ、温度90°Cで、トリエチルアルミニウムを5g/hの速度でアルキルアルミニウム供給配管5-②から6時間供給した。流動床反応器内の圧力を常圧まで下げ、別に触媒[B]を用いて定常時に得られた重合体粒子を窒素雰囲気下であらかじめ保存しておいた平均粒径650μmの直鎖低密度ポリエチレン17kgを種ポリマーとして窒素雰囲気下で反応器へ充填した。窒素供給配管10より窒素を供給し、系内の圧力を5kgf/cm²・Gまで昇圧した後、脱圧し、これを3回繰り返した。

【0098】次いで反応器内を窒素ガスで5kgf/cm²・Gに昇圧し、プロワー12を用いて系内のガス流動床反応器1、ガス循環配管11、プロワー12および冷却器13からなる経路を通して流量8.8m³/hで循環し、循環ガス温度の調節により温度75°Cに保持した。次いで、トリエチルアルミニウムを50mg/hの速度でアルキルアルミニウム供給管5-②から3時間供給した。ついで、トリエチルアルミニウムの供給速度を25mg/hに低下させ、気相中のエチレン/ブテン-1比=1/0.08、および窒素濃度30モル%となるように各ガス量の調節を行い、全圧1.9kgf/cm²・Gに保持した。この時点で、すでに反応が確認された。1時間後に前記触媒調製例で得た触媒[B]を0.7g/hの速度で触媒供給配管8により供給し、重合反応を開始した。重合反応開始後、徐々にポリマー生成速度は増大し、24時間後には3.2kg/hに達した。運転はそのまま順調に継続し、重合体粒子排出バルブ14および15を通して排出されたエチレン-ブテン-1共重合体の生成速度は3.2kg/hであった。また、その性状はMFR 1.9dg/min、密度911kg/m³であり、外観は透明感を帯びた白色で、平均粒径680μmの均一な粒子であった。得られた共重合体粒子について、前記「ゲル測定法」に従いフィルムのゲル(フィッシュアイ)を測定した結果を表1に示す。

【0099】<比較例3>実施例5において、失活操作を行わなかった以外はほぼ同様の操作を行った。すなわち、プロワー12を用いて系内のガス流動床反応器1、ガス循環配管11、プロワー12および冷却器13からなる経路を通して流量8.8Nm³/hで循環し、循環ガス温度の調節により温度85°Cに保持した。気相中のエチレン/ブテン-1/水素比=1/0.4/0.1、および窒素濃度30mo1%となるように各ガス量の調節を行

い、全圧1.9kgf/cm²・Gに保持した。触媒調製例で得た触媒[A]を1.0g/hの供給速度で触媒供給配管により供給した。また、助触媒として、トリエチルアルミニウムを0.8g/hの速度でヘキサン溶液として助触媒供給配管5-①から供給した。重合体粒子排出バルブ14および15を通して排出されたエチレン-ブテン-1共重合体の生成速度は4.0kg/hであった。また、その性状はMFR 1.0dg/min、密度919kg/m³であり、外観は白色であった。

【0100】つぎに、重合能力を低下させるために、触媒[A]の供給を停止し、その後、ガス組成および重合温度を48時間維持した。助触媒のトリエチルアルミニウム供給速度はポリエチレン生成速度の減少にあわせて低下させた。48時間後、流動床上下の差圧計の指示値はほとんど変化せず、実質的な反応は停止した。ついで、プロワー12でガスを循環させたまま、流動床反応器1内の重合体粒子を重合体粒子排出バルブ14および15を通して排出させた。流動床反応器内の圧力を常圧まで下げ、別に触媒[B]を用いて定常時に得られた重合体粒子を窒素雰囲気下であらかじめ保存しておいた平均粒径650μmの直鎖低密度ポリエチレン17kgを種ポリマーとして窒素雰囲気下で反応器へ充填した。窒素供給配管10より窒素を供給し、系内の圧力を5kgf/cm²・Gまで昇圧した後、脱圧し、これを3回繰り返した。

【0101】次いで反応器内を窒素ガスで5kgf/cm²・Gに昇圧し、プロワー12を用いて系内のガス流動床反応器1、ガス循環配管11、プロワー12および冷却器13からなる経路を通して流量8.8m³/hで循環し、循環ガス温度の調節により温度75°Cに保持した。気相中のエチレン/ブテン-1比=1/0.08、および窒素濃度30モル%となるように各ガス量の調節を行い、全圧1.9kgf/cm²・Gに保持した。次いで、トリエチルアルミニウムを50mg/hの速度でアルキルアルミニウム供給管5-②から3時間供給した。トリエチルアルミニウムの供給速度を25mg/hに低下させ、1時間後に前記触媒調製例で得た触媒[B]を0.7g/hの速度で触媒供給配管8により供給し、重合反応を開始した。重合反応開始後、徐々にポリマー生成速度は増大し、24時間後には3.0kg/hに達した。運転はそのまま順調に継続し、重合体粒子排出バルブ14および15を通して排出されたエチレン-ブテン-1共重合体の生成速度は3.1kg/hであった。また、その性状はMFR 2.0dg/min、密度910kg/m³であり、外観は透明感を帯びた白色で、平均粒径650μmの均一な粒子であった。得られた共重合体粒子について、前記「ゲル測定法」に従いフィルムのゲル(フィッシュアイ)を測定した結果を表1に示す。

【0102】<比較例4>実施例5において、運転再開時の種ポリマーとして、触媒[A]を用いて製造され、

かつ触媒[A]の活性を有しているパウダーを使用した以外はほぼ同様の操作を行った。すなわち、プロワー12を用いて系内のガス流動床反応器1、ガス循環配管11、プロワー12および冷却器13からなる経路を通して流量8.8Nm³/hで循環し、循環ガス温度の調節により温度85°Cに保持した。気相中のエチレン/ブテンー1/水素比=1/0.4/0.1、および窒素濃度30mol%となるように各ガス量の調節を行い、全圧1.9kgf/cm²・Gに保持した。触媒調製例で得た触媒[A]を1.0g/hの供給速度で触媒供給配管により供給した。また、助触媒として、トリエチルアルミニウムを0.8g/hの速度でヘキサン溶液として助触媒供給配管5-①から供給した。重合体粒子排出バルブ14および15を通して排出されたエチレンーブテンー1共重合体の生成速度は4.1kg/hであった。また、その性状はMFR 1.0dg/min、密度9.20kg/m³であり、外観は白色であった。

【0103】つぎに、重合能力を低下させるために、触媒[A]の供給を停止し、その後、ガス組成および重合温度を48時間維持した。助触媒のトリエチルアルミニウム供給速度はポリエチレン生成速度の減少にあわせて低下させた。48時間後、流動床上下の差圧計の指示値はほとんど変化せず、実質的な反応は停止した。ついで、プロワー12でガスを循環させたまま、流動床反応器1内の重合体粒子を重合体粒子排出バルブ14および15を通して排出させた。循環ガスをペント配管9から放出し、系内の圧力を20分で6kgf/cm²・Gまで下げ、また同時に温度を50°Cまで低下させた。プロワー12を用いて系内のガスを流量1.6Nm³/hでペント配管より放出しながら、他方において窒素供給配管10より窒素を導入し、5時間圧力を6kgf/cm²・Gに保持した。

【0104】プロワー12でガスを循環させたまま、失活剤導入配管6より、温潤窒素を用いて、5時間かけて前記「触媒失活と失活量の確認実験」により求めた量の水分を導入し、温潤窒素導入量に相当する量のガスをペント配管9から放出した。温度を90°Cに上げ、プロワー12を用いて系内のガスを流量1.6Nm³/hでペント配管より放出しながら、他方において窒素供給配管10より窒素を導入し、24時間圧力を6kgf/cm²・Gに保持した。次に、プロワー12を停止し、系内の圧力が常圧に達するまでガスペント配管9から放出した。続いて、系内を窒素で5kgf/cm²・Gまで昇圧した後、常圧まで放出する操作を5回繰り返した。

【0105】次に、窒素を窒素供給配管10より導入し、圧力を5kgf/cm²・Gに保持し、プロワー12でガスを循環させ、温度90°Cで、トリエチルアルミニウムを5g/hの速度でアルキルアルミニウム供給配管5-②から6時間供給した。プロワー12を停止し、流動床反応器内の圧力を常圧まで下げ、別に触媒[A]を用いて定常時に得られた重合体粒子を窒素雰囲気下であらか

じめ保存しておいた平均粒径780μmの直鎖低密度ポリエチレン16kgを種ポリマーとして窒素雰囲気下で反応器へ充填した。窒素供給配管10より窒素を供給し、系内の圧力を5kgf/cm²・Gまで昇圧した後、脱圧し、これを3回繰り返した。

【0106】次いで反応器内を窒素ガスで5kgf/cm²・Gに昇圧し、プロワー12を用いて系内のガス流動床反応器1、ガス循環配管11、プロワー12および冷却器13からなる経路を通して流量8.8Nm³/hで循環し、循環ガス温度の調節により温度75°Cに保持した。次いで、トリエチルアルミニウムを5.0mg/hの速度でアルキルアルミニウム供給配管5-②から3時間供給した。ついで、トリエチルアルミニウムの供給速度を2.5mg/hに低下させ、気相中のエチレン/ブテンー1比=1/0.08、および窒素濃度30モル%となるように各ガス量の調節を行い、全圧1.9kgf/cm²・Gに保持した。この時点で、すでに反応が確認された。1時間後に前記触媒調製例で得た触媒[B]を0.7g/hの速度で触媒供給配管8により供給し、重合反応を開始した。重合反応開始後、徐々にポリマー生成速度は増大し、24時間後には3.0kg/hに達した。運転はそのまま順調に継続し、重合体粒子排出バルブ14および15を通して排出されたエチレンーブテンー1共重合体の生成速度は3.1kg/hであった。また、その性状はMFR 2.0dg/min、密度9.10kg/m³であり、外観は透明感を帯びた白色で、平均粒径6.60μmの均一な粒子であった。得られた共重合体粒子について、前記「ゲル測定法」に従いフィルムのゲル（フィッシュアイ）を測定した結果を表1に示す。

【0107】<実施例6>実施例5において、運転再開時の種ポリマーとして、触媒[B]により製造され失活されたパウダーを使用した以外はほぼ同様の操作を行った。すなわち、プロワー12を用いて系内のガス流動床反応器1、ガス循環配管11、プロワー12および冷却器13からなる経路を通して流量8.8Nm³/hで循環し、循環ガス温度の調節により温度85°Cに保持した。気相中のエチレン/ブテンー1/水素比=1/0.4/0.1、および窒素濃度30mol%となるように各ガス量の調節を行い、全圧1.9kgf/cm²・Gに保持した。触媒調製例で得た触媒[A]を1.0g/hの供給速度で触媒供給配管により供給した。また、助触媒として、トリエチルアルミニウムを0.8g/hの速度でヘキサン溶液として助触媒供給配管5-①から供給した。重合体粒子排出バルブ14および15を通して排出されたエチレンーブテンー1共重合体の生成速度は4.0kg/hであった。また、その性状はMFR 1.0dg/min、密度9.21kg/m³であり、外観は白色であった。

【0108】つぎに、重合能力を低下させるために、触媒[A]の供給を停止し、その後、ガス組成および重合温度を48時間維持した。助触媒のトリエチルアルミニ

ウム供給速度はポリエチレン生成速度の減少にあわせて低下させた。48時間後、流動床上下の差圧計の指示値はほとんど変化せず、実質的な反応は停止した。ついで、プロワー12でガスを循環させたまま、流動床反応器1内の重合体粒子を重合体粒子排出バルブ14および15を通して排出させた。循環ガスをベント配管9から放出し、系内の圧力を20分で6kgf/cm²・Gまで下げ、また同時に温度を50°Cまで低下させた。プロワー12を用いて系内のガスを流量1.6Nm³/hでベント配管より放出しながら、他方において窒素供給配管10より窒素を導入し、5時間圧力を6kgf/cm²・Gに保持した。

【0109】プロワー12でガスを循環させたまま、失活剤導入配管6より、温潤窒素を用いて、5時間かけて前記「触媒失活と失活量の確認実験」により求めた量の水分を導入し、温潤窒素導入量に相当する量のガスをベント配管9から放出した。温度を90°Cに上げ、プロワー12を用いて系内のガスを流量1.6Nm³/hでベント配管より放出しながら、他方において窒素供給配管10より窒素を導入し、24時間圧力を6kgf/cm²・Gに保持した。次に、プロワー12を停止し、系内の圧力が常圧に達するまでガスベント配管9から放出した。続いて、系内を窒素で5kgf/cm²・Gまで昇圧した後、常圧まで放出する操作を5回繰り返した。

【0110】次に、窒素を窒素供給配管10より導入し、圧力を5kgf/cm²・Gに保持し、プロワー12でガスを循環させ、温度90°Cで、トリエチルアルミニウムを5g/hの速度でアルキルアルミニウム供給配管5-②から6時間供給した。プロワー12を停止し、流動床反応器内の圧力を常圧まで下げ、別に触媒[B]を用いて定常時に得られた重合体粒子を上部を閉じていない紙袋で2週間あらかじめ保存した平均粒径6.50μmの直鎖低密度ポリエチレン（すなわち、大気によって失活されたもの）1.7kgを種ポリマーとして反応器へ充填した。窒素供給配管10より窒素を供給し、系内の圧力を5kgf/cm²・Gまで昇圧した後、脱圧し、これを6回繰り返した。ついで、温度を90°Cに上げ、プロワー12を用いて循環し、さらに、系内のガスを流量1.6Nm³/hでベント配管より放出しながら、他方において窒素供給配管10より窒素を導入し、24時間圧力を6kgf/cm²・Gに保持した。次に、プロワー12を停止し、系内の圧力が常圧に達するまでガスベント配管9から放出した。続いて、系内を窒素で5kgf/cm²・Gまで昇圧した後、常圧まで放出する操作を5回繰り返した。

【0111】次いで反応器内を窒素ガスで5kgf/cm²・Gに昇圧し、プロワー12を用いて系内のガス流動床反応器1、ガス循環配管11、プロワー12および冷却器13からなる経路を通して流量8.8Nm³/hで循環し、循環ガス温度の調節により温度75°Cに保持した。気相中のエチレン/ブテン-1比=1/0.08、および窒素濃度30モル%となるように各ガス量の調節を行い、全圧

1.9kgf/cm²・Gに保持した。次いで、トリエチルアルミニウムを5g/hの速度でアルキルアルミニウム供給配管5-②から4時間供給した。トリエチルアルミニウムの供給速度を2.5mg/hに低下させ、1時間後に前記触媒調製例で得た触媒[B]を0.7g/hの速度で触媒供給配管8により供給し、重合反応を開始した。重合反応開始後、徐々にポリマー生成速度は増大し、24時間後には3.0kg/hに達した。運転はそのまま順調に継続し、重合体粒子排出バルブ14および15を通して排出されたエチレン-ブテン-1共重合体の生成速度は3.1kg/hであった。また、その性状はMFR 1.8dg/min、密度9.11kg/m³であり、外観は透明感を帯びた白色で、平均粒径6.50μmの均一な粒子であった。得られた共重合体粒子について、前記「ゲル測定法」に従いフィルムのゲル（フィッシュアイ）を測定した結果を表1に示す。

【0112】<実施例7>実施例4において、運転再開時の種ポリマーとして、触媒[A]を用いて製造され、かつ失活されたパウダーを使用した以外はほぼ同様の操作を行った。すなわち、プロワー12を用いて系内のガス流動床反応器1、ガス循環配管11、プロワー12および冷却器13からなる経路を通して流量8.8Nm³/hで循環し、循環ガス温度の調節により温度85°Cに保持した。気相中のエチレン/ブテン-1/水素比=1/0.4/0.1、および窒素濃度30モル%となるように各ガス量の調節を行い、全圧1.9kgf/cm²・Gに保持した。触媒調製例で得た触媒[A]を1.0g/hの供給速度で触媒供給配管により供給した。また、助触媒として、トリエチルアルミニウムを0.8g/hの速度でヘキサン溶液として助触媒供給配管5-①から供給した。重合体粒子排出バルブ14および15を通して排出されたエチレン-ブテン-1共重合体の生成速度は4.0kg/hであった。また、その性状はMFR 0.9dg/min、密度9.20kg/m³であり、外観は白色であった。

【0113】つぎに、重合能力を低下させるために、触媒[A]の供給を停止し、その後、ガス組成および重合温度を48時間維持した。助触媒のトリエチルアルミニウム供給速度はポリエチレン生成速度の減少にあわせて低下させた。48時間後、流動床上下の差圧計の指示値はほとんど変化せず、実質的な反応は停止した。ついで、プロワー12でガスを循環させたまま、流動床反応器1内の重合体粒子を重合体粒子排出バルブ14および15を通して排出させた。循環ガスをベント配管9から放出し、系内の圧力を20分で6kgf/cm²・Gまで下げ、また同時に温度を50°Cまで低下させた。プロワー12を用いて系内のガスを流量1.6Nm³/hでベント配管より放出しながら、他方において窒素供給配管10より窒素を導入し、5時間圧力を6kgf/cm²・Gに保持した。

【0114】プロワー12でガスを循環させたまま、失活剤導入配管6より、温潤窒素を用いて、5時間かけて

前記「触媒失活と失活量の確認実験」により求めた量の水分を導入し、温潤窒素導入量に相当する量のガスをベント配管9から放出した。温度を90°Cに上げ、プロワー1-2を用いて系内のガスを流量1.6Nm³/hでベント配管より放出しながら、他方において窒素供給配管10より窒素を導入し、24時間圧力を6kgf/cm²・Gに保持した。次に、プロワー1-2を停止し、系内の圧力が常圧に達するまでガスベント配管9から放出した。続いて、系内を窒素で5kgf/cm²・Gまで昇圧した後、常圧まで放出する操作を5回繰り返した。

【0115】次に、窒素を窒素供給配管10より導入し、圧力を5kgf/cm²・Gに保持し、プロワー1-2でガスを循環させ温度90°Cで、トリエチルアルミニウムを5g/hの速度でアルキルアルミニウム供給配管5-②から6時間供給した。プロワー1-2を停止し、流動床反応器内の圧力を常圧まで下げ、別に触媒【A】を用いて定常時に得られた重合体粒子を上部を閉じていない紙袋で3週間あらかじめ保存した平均粒径810μmの直鎖低密度ポリエチレン（すなわち、大気によって失活されたものである）16kgを種ポリマーとして反応器へ充填した。窒素供給配管10より窒素を供給し、系内の圧力を5kgf/cm²・Gまで昇圧した後、脱圧し、これを6回繰り返した。ついで、温度を90°Cに上げ、プロワー1-2を用いて循環し、さらに、系内のガスを流量1.6Nm³/hでベント配管より放出しながら、他方において窒素供給配管10より窒素を導入し、24時間圧力を6kgf/cm²・Gに保持した。次に、プロワー1-2を停止し、系内の圧力が常圧に達するまでガスベント配管9から放出した。続いて、系内を窒素で5kgf/cm²・Gまで昇圧した後、常圧まで放出する操作を5回繰り返した。

【0116】次いで反応器内を窒素ガスで5kgf/cm²・Gに昇圧し、プロワー1-2を用いて系内のガス流動床反応器1、ガス循環配管11、プロワー1-2および冷却器13からなる経路を通して流量8.8Nm³/hで循環し、循環ガス温度の調節により温度75°Cに保持した。気相中のエチレン/ブテン-1比=1/0.08、および窒素濃度30モル%となるように各ガス量の調節を行い、全圧1.9kgf/cm²・Gに保持した。次いで、トリエチルアルミニウムを5g/hの速度でアルキルアルミニウム供給配管5-②から4時間供給した。トリエチルアルミニウムの供給速度を25mg/hに低下させ、1時間後に前記触媒調製例で得た触媒【B】を0.7g/hの速度で触媒供給配管8により供給し、重合反応を開始した。重合反応開始後、徐々にポリマー生成速度は増大し、24時間後には3.1kg/hに達した。運転はそのまま順調に継続し、重合体粒子排出バルブ14および15を通して排出されたエチレン-ブテン-1共重合体の生成速度は3.0kg/hであった。また、その性状はMFR 1.9dg/min、密度911kg/m³であり、外観は透明感を帯びた白色で、平均粒径640μmの均一な粒子であ

った。得られた共重合体粒子について、前記「ゲル測定法」に従いフィルムのゲル（フィッシュアイ）を測定した結果を表1に示す。

【0117】**<実施例8>**図1に示したものと同様な、直径25cmの流動床反応器を使用した。プロワー1-2を用いて系内のガス流動床反応器1、ガス循環配管11、プロワー1-2および冷却器13からなる経路を通して流量8.8Nm³/hで循環し、循環ガス温度の調節により温度85°Cに保持した。気相中のエチレン/ブテン-1/水素比=1/0.4/0.1、および窒素濃度30mol%となるように各ガス量の調節を行い、全圧1.9kgf/cm²・Gに保持した。触媒調製例で得た触媒【A】を1.0g/hの供給速度で触媒供給配管により供給した。また、助触媒として、トリエチルアルミニウムを0.8g/hの速度でヘキサン溶液として助触媒供給配管5-①から供給した。重合体粒子排出バルブ14および15を通して排出されたエチレン-ブテン-1共重合体の生成速度は4.0kg/hであった。また、その性状はMFR 0.9dg/min、密度919kg/m³であり、外観は白色であった。

【0118】つぎに、重合能力を低下させるために、触媒【A】の供給を停止し、その後、ガス組成および重合温度を48時間維持した。助触媒のトリエチルアルミニウム供給速度はポリエチレン生成速度の減少にあわせて低下させた。48時間後、流動床上下の差圧計の指示値はほとんど変化せず、実質的な反応は停止した。

【0119】ついで、プロワー1-2でガスを循環させたまま、流動床反応器1内の重合体粒子を重合体粒子排出バルブ14および15を通して排出させた。循環ガスをベント配管9から放出し、系内の圧力を20分で6kgf/cm²・Gまで下げ、また同時に温度を50°Cまで低下させた。プロワー1-2を用いて系内のガスを流量1.6Nm³/hでベント配管より放出しながら、他方において窒素供給配管10より窒素を導入し、5時間圧力を6kgf/cm²・Gに保持した。プロワー1-2を止め、常圧まで降下させた後重合循環系の各所のハンドホール、ドレン弁等を開けた。さらに、送風機を用いて、12時間大気を重合系内に導入した。この際、循環配管系全体に流れができるよう導入した。導入された大気の量と大気の相対湿度から計算した水分量は、実施例1の場合よりも多い量であった。12時間後、種々のハンドホール、ドレン弁等を閉じ、系内を窒素で5kgf/cm²・Gまで昇圧した後、常圧まで放出する操作を5回繰り返した。温度を90°Cに上げ、プロワー1-2を用いて系内のガスを流量1.6Nm³/hでベント配管より放出しながら、他方において窒素供給配管10より窒素を導入し、24時間圧力を6kgf/cm²・Gに保持した。次に、プロワー1-2を停止し、系内の圧力が常圧に達するまでガスベント配管9から放出した。

【0120】次に、窒素を窒素供給配管10より導入し、圧力を5kgf/cm²・Gに保持し、プロワー1-2でガス

を循環させ、温度90°Cで、トリエチルアルミニウムを5g/hの速度でアルキルアルミニウム供給配管5-②から6時間供給した。プロワー12停止後、流動床反応器内の圧力を常圧まで下げ、別に触媒[B]を用いて定常時に得られた重合体粒子を窒素雰囲気下であらかじめ保存しておいた平均粒径650μmの直鎖低密度ポリエチレン17kgを、種ポリマーとして窒素雰囲気下で反応器へ充填した。窒素供給配管10より窒素を供給し、系内の圧力を5kgf/cm²·Gまで昇圧した後、脱圧し、これを3回繰り返した。

【0121】次いで反応器内を窒素ガスで5kgf/cm²·Gに昇圧し、プロワー12を用いて系内のガス流動床反応器1、ガス循環配管11、プロワー12および冷却器13からなる経路を通して流量8.8m³/hで循環し、循環ガス温度の調節により温度75°Cに保持した。次いで、トリエチルアルミニウムを50mg/hの速度でアルキルアルミニウム供給管5-②から3時間供給した。ついで、トリエチルアルミニウムの供給速度を25mg/hに低下させ、気相中のエチレン/ブテン-1比=1/0.08、および窒素濃度30モル%となるように各ガス量の調節を行い、全圧1.9kgf/cm²·Gに保持した。この時点で、すでに反応が確認された。1時間後に前記触媒調製例で得た触媒[B]を0.7g/hの速度で触媒供給配管8により供給し、重合反応を開始した。重合反応開始後、徐々にポリマー生成速度は増大し、24時間後には3.1kg/hに達した。運転はそのまま順調に継続し、重合体粒子排出バルブ14および15を通して排出されたエチレン-ブテン-1共重合体の生成速度は3.1kg/hであった。また、その性状はMFR1.9dg/min、密度911kg/m³であり、外観は透明感を帯びた白色で、平均粒径660μmの均一な粒子であった。得られた共重合体粒子について、前記「ゲル測定法」に従いフィルムのゲル(フィッシュアイ)を測定した結果を表1に示す。

【0122】<比較例5>実施例8において、系内を送風機を用いて大気で失活処理しなかったこと以外は、ほぼ同様の操作を行った。すなわち、プロワー12を用いて系内のガス流動床反応器1、ガス循環配管11、プロワー12および冷却器13からなる経路を通して流量8.8Nm³/hで循環し、循環ガス温度の調節により温度85°Cに保持した。気相中のエチレン/ブテン-1/水素比=1/0.4/0.1、および窒素濃度30mol%となるように各ガス量の調節を行い、全圧1.9kgf/cm²·Gに保持した。触媒調製例で得た触媒[A]を1.0g/hの供給速度で触媒供給配管により供給した。また、助触媒として、トリエチルアルミニウムを0.8g/hの速度でヘキサン溶液として助触媒供給配管5-①から供給した。重合体粒子排出バルブ14および15を通して排出されたエチレン-ブテン-1共重合体の生成速度は4.0kg/hであった。また、その性状はMFR

1.0dg/min、密度920kg/m³であり、外観は白色であった。

【0123】つぎに、重合能力を低下させるために、触媒[A]の供給を停止し、その後、ガス組成および重合温度を48時間維持した。助触媒のトリエチルアルミニウム供給速度はポリエチレン生成速度の減少にあわせて低下させた。48時間後、流動床上下の差圧計の指示値はほとんど変化せず、実質的な反応は停止した。

【0124】ついで、プロワー12でガスを循環させたまま、流動床反応器1内の重合体粒子を重合体粒子排出バルブ14および15を通して排出させた。循環ガスをペント配管9から放出し、系内の圧力を20分で6kgf/cm²·Gまで下げ、また同時に温度を50°Cまで低下させた。プロワー12を用いて系内のガスを流量1.6Nm³/hでペント配管より放出しながら、他方において窒素供給配管10より窒素を導入し、5時間圧力を6kgf/cm²·Gに保持した。プロワー12を止め、流動床反応器1の上下をブロックし、流動床反応器1のハンドホールを開放し、一昼夜放置した。続いて、ハンドホールを閉め、流動床反応器1の上下をブロック弁を開け、系内を窒素で5kgf/cm²·Gまで昇圧した後、常圧まで放出する操作を5回繰り返した。温度を90°Cに上げ、プロワー12を用いて系内のガスを流量1.6Nm³/hでペント配管より放出しながら、他方において窒素供給配管10より窒素を導入し、24時間圧力を6kgf/cm²·Gに保持した。次に、プロワー12を停止し、系内の圧力が常圧に達するまでガスペント配管9から放出した。

【0125】次に、窒素を窒素供給配管10より導入し、圧力を5kgf/cm²·Gに保持し、プロワー12でガスを循環させ、温度90°Cで、トリエチルアルミニウムを5g/hの速度でアルキルアルミニウム供給配管5-②から6時間供給した。プロワー12停止後、流動床反応器内の圧力を常圧まで下げ、別に触媒[B]を用いて定常時に得られた重合体粒子を窒素雰囲気下であらかじめ保存しておいた平均粒径650μmの直鎖低密度ポリエチレン17kgを種ポリマーとして窒素雰囲気下で反応器へ充填した。窒素供給配管10より窒素を供給し、系内の圧力を5kgf/cm²·Gまで昇圧した後、脱圧し、これを3回繰り返した。

【0126】次いで反応器内を窒素ガスで5kgf/cm²·Gに昇圧し、プロワー12を用いて系内のガス流動床反応器1、ガス循環配管11、プロワー12および冷却器13からなる経路を通して流量8.8m³/hで循環し、循環ガス温度の調節により温度75°Cに保持した。次いで、トリエチルアルミニウムを50mg/hの速度でアルキルアルミニウム供給管5-②から3時間供給した。ついで、トリエチルアルミニウムの供給速度を25mg/hに低下させ、気相中のエチレン/ブテン-1比=1/0.08、および窒素濃度30モル%となるように各ガス量の調節を行い、全圧1.9kgf/cm²·Gに保持した。こ

の時点で、すでに反応が確認された。1時間後に前記触媒調製例で得た触媒[B]を0.7g/hの速度で触媒供給配管8により供給し、重合反応を開始した。重合反応開始後、徐々にポリマー生成速度は増大し、24時間後には3.2kg/hに達した。運転はそのまま順調に継続し、重合体粒子排出バルブ14および15を通して排出されたエチレン-ブテン-1共重合体の生成速度は3.1kg/hであった。また、その性状はMFR 1.9dg/min、密度9.12kg/m³であり、外観は透明感を帯びた白色で、平均粒径6.60μmの均一な粒子であった。得られた共重合体粒子について、前記「ゲル測定法」に従いフィルムのゲル(フィッシュアイ)を測定した結果を表1に示す。

【0127】<比較例6>実施例8において、運転再開時の種ポリマーとして、触媒[A]を用いて製造され、かつ触媒活性を有しているパウダーを使用した以外はほぼ同様の操作を行った。すなわち、プロワー12を用いて系内のガス流動床反応器1、ガス循環配管11、プロワー12および冷却器13からなる経路を通して流量8.8Nm³/hで循環し、循環ガス温度の調節により温度85°Cに保持した。気相中のエチレン/ブテン-1/水素比=1/0.4/0.1、および窒素濃度30mol%となるように各ガス量の調節を行い、全圧1.9kgf/cm²・Gに保持した。触媒調製例で得た触媒[A]を1.0g/hの供給速度で触媒供給配管により供給した。また、助触媒として、トリエチルアルミニウムを0.8g/hの速度でヘキサン溶液として助触媒供給配管5-①から供給した。重合体粒子排出バルブ14および15を通して排出されたエチレン-ブテン-1共重合体の生成速度は4.1kg/hであった。また、その性状はMFR 1.1dg/min、密度9.20kg/m³であり、外観は白色であった。

【0128】つぎに、重合能力を低下させるために、触媒[A]の供給を停止し、その後、ガス組成および重合温度を48時間維持した。助触媒のトリエチルアルミニウム供給速度はポリエチレン生成速度の減少にあわせて低下させた。48時間後、流動床上下の差圧計の指示値はほとんど変化せず、実質的な反応は停止した。

【0129】ついで、プロワー12でガスを循環させたまま、流動床反応器1内の重合体粒子を重合体粒子排出バルブ14および15を通して排出させた。循環ガスをベント配管9から放出し、系内の圧力を20分で6kgf/cm²・Gまで下げ、また同時に温度を50°Cまで低下させた。プロワー12を用いて系内のガスを流量1.6Nm³/hでベント配管より放出しながら、他方において窒素供給配管10より窒素を導入し、5時間圧力を6kgf/cm²・Gに保持した。プロワー12を止め常圧まで降下させた後、重合系内の各所のハンドホール、ドレンを開けた。さらに、系内を窒素で5kgf/cm²・Gまで昇圧した後、常圧まで放出する操作を5回繰り返した。温度を90°Cに

上げ、プロワー12を用いて系内のガスを流量1.6Nm³/hでベント配管より放出しながら、他方において窒素供給配管10より窒素を導入し、24時間圧力を6kgf/cm²・Gに保持した。次に、プロワー12を停止し、系内の圧力が常圧に達するまでガスベント配管9から放出した。

【0130】次に、窒素を窒素供給配管10より導入し、圧力を5kgf/cm²・Gに保持し、プロワー12でガスを循環させ、温度90°Cで、トリエチルアルミニウムを5g/hの速度でアルキルアルミニウム供給配管5-②から6時間供給した。プロワー12停止後、流動床反応器内の圧力を常圧まで下げ、別に触媒[A]を用いて定常時に得られた重合体粒子を窒素雰囲気下であらかじめ保存しておいた平均粒径7.80μmの直鎖低密度ポリエチレン1.6kgを種ポリマーとして窒素雰囲気下で反応器へ充填した。窒素供給配管10より窒素を供給し、系内の圧力を5kgf/cm²・Gまで昇圧した後、脱圧し、これを3回繰り返した。

【0131】次いで反応器内を窒素ガスで5kgf/cm²・Gに昇圧し、プロワー12を用いて系内のガス流動床反応器1、ガス循環配管11、プロワー12および冷却器13からなる経路を通して流量8.8Nm³/hで循環し、循環ガス温度の調節により温度75°Cに保持した。次いで、トリエチルアルミニウムを5.0mg/hの速度でアルキルアルミニウム供給管5-②から3時間供給した。ついで、トリエチルアルミニウムの供給速度を2.5mg/hに低下させ、気相中のエチレン/ブテン-1比=1/0.08、および窒素濃度30モル%となるように各ガス量の調節を行い、全圧1.9kgf/cm²・Gに保持した。この時点で、すでに反応が確認された。1時間後に前記触媒調製例で得た触媒[B]を0.7g/hの速度で触媒供給配管8により供給し、重合反応を開始した。重合反応開始後、徐々にポリマー生成速度は増大し、24時間後には3.1kg/hに達した。運転はそのまま順調に継続し、重合体粒子排出バルブ14および15を通して排出されたエチレン-ブテン-1共重合体の生成速度は3.2kg/hであった。また、その性状はMFR 2.0dg/min、密度9.10kg/m³であり、外観は透明感を帯びた白色で、平均粒径6.80μmの均一な粒子であった。得られた共重合体粒子について、前記「ゲル測定法」に従いフィルムのゲル(フィッシュアイ)を測定した結果を表1に示す。

【0132】<実施例9>実施例8において、運転再開時の種ポリマーとして、触媒[B]により製造され、かつ触媒活性が失活したパウダーを使用した以外はほぼ同様の操作を行った。すなわち、プロワー12を用いて系内のガス流動床反応器1、ガス循環配管11、プロワー12および冷却器13からなる経路を通して流量8.8Nm³/hで循環し、循環ガス温度の調節により温度85°Cに保持した。気相中のエチレン/ブテン-1/水素比=1

／0.4／0.1、および窒素濃度30モル1%となるように各ガス量の調節を行い、全圧1.9kgf/cm²・Gに保持した。触媒調製例で得た触媒[A]を1.0g/hの供給速度で触媒供給配管により供給した。また、助触媒としてトリエチルアルミニウムを0.8g/hの速度でヘキサン溶液として助触媒供給配管5-①から供給した。重合体粒子排出バルブ14および15を通して排出されたエチレン-ブテン-1共重合体の生成速度は3.9kg/hであった。また、その性状はMFR 1.0d g/min、密度919kg/m³であり、外観は白色であった。

【0133】つぎに、重合能力を低下させるために、触媒[A]の供給を停止し、その後、ガス組成および重合温度を48時間維持した。助触媒のトリエチルアルミニウム供給速度はポリエチレン生成速度の減少にあわせて低下させた。48時間後、流動床上下の差圧計の指示値はほとんど変化せず、実質的な反応は停止した。

【0134】ついで、プロワー12でガスを循環させたまま、流動床反応器1内の重合体粒子を重合体粒子排出バルブ14および15を通して排出させた。循環ガスをペント配管9から放出し、系内の圧力を20分で6kgf/cm²・Gまで下げ、また同時に温度を50℃まで低下させた。プロワー12を用いて系内のガスを流量1.6Nm³/hでペント配管より放出しながら、他方において窒素供給配管10より窒素を導入し、5時間圧力を6kgf/cm²・Gに保持した。プロワー12を止め、常圧まで降下させた後重合循環系の各所のハンドホール、ドレン弁等を開けた。さらに、送風機を用いて、大気を重合系内に導入した。この際、循環配管系全体に流れができるように導入した。導入された大気の量と大気の相対湿度から計算した水分量は、実施例1の場合よりも多い量であった。12時間後、種々のハンドホール、ドレン弁等を閉じ、系内を窒素で5kgf/cm²・Gまで昇圧した後、常圧まで放出する操作を5回繰り返した。温度を90℃に上げ、プロワー12を用いて系内のガスを流量1.6Nm³/hでペント配管より放出しながら、他方において窒素供給配管10より窒素を導入し、24時間圧力を6kgf/cm²・Gに保持した。次に、プロワー12を停止し、系内の圧力が常圧に達するまでガスペント配管9から放出した。

【0135】次に、窒素を窒素供給配管10より導入し、圧力を5kgf/cm²・Gに保持し、プロワー12でガスを循環させ、温度90℃で、トリエチルアルミニウムを5g/hの速度でアルキルアルミニウム供給配管5-②から6時間供給した。プロワー12を停止し、流動床反応器内の圧力を常圧まで下げ、別に触媒[B]を用いて定常時に得られた重合体粒子を上部を閉じていない紙袋で2週間あらかじめ保存しておいた平均粒径650μmの直鎖低密度ポリエチレン（すなわち、大気によって失活されたものである）17kgを種ポリマーとして反応器へ充填した。窒素供給配管10より窒素を供給し、

系内の圧力を5kgf/cm²・Gまで昇圧した後、脱圧し、これを6回繰り返した。ついで、温度を90℃に上げ、プロワー12を用いて循環し、さらに、系内のガスを流量1.6Nm³/hでペント配管より放出しながら、他方において窒素供給配管10より窒素を導入し、24時間圧力を6kgf/cm²・Gに保持した。次に、プロワー12を停止し、系内の圧力が常圧に達するまでガスペント配管9から放出した。続いて、系内を窒素で5kgf/cm²・Gまで昇圧した後、常圧まで放出する操作を5回繰り返した。

【0136】次いで反応器内を窒素ガスで5kgf/cm²・Gに昇圧し、プロワー12を用いて系内のガス流動床反応器1、ガス循環配管11、プロワー12および冷却器13からなる経路を通して流量88m³/hで循環し、循環ガス温度の調節により温度75℃に保持した。気相中のエチレン/ブテン-1比=1/0.08、および窒素濃度30モル%となるように各ガス量の調節を行い、全圧1.9kgf/cm²・Gに保持した。次いで、トリエチルアルミニウムを5g/hの速度でアルキルアルミニウム供給配管5-②から4時間供給した。トリエチルアルミニウムの供給速度を25mg/hに低下させ、1時間後に前記触媒調製例で得た触媒[B]を0.7g/hの速度で触媒供給配管8により供給し、重合反応を開始した。重合反応開始後、徐々にポリマー生成速度は増大し、24時間後には3.1kg/hに達した。運転はそのまま順調に継続し、重合体粒子排出バルブ14および15を通して排出されたエチレン-ブテン-1共重合体の生成速度は3.0kg/hであった。また、その性状はMFR 2.1dg/min、密度911kg/m³であり、外観は透明感を帯びた白色で、平均粒径640μmの均一な粒子であった。得られた共重合体粒子について、前記「ゲル測定法」に従いフィルムのゲル（フィッシュアイ）を測定した結果を表1に示す。

【0137】<実施例10>実施例8において、運転再開時の種ポリマーとして、触媒[A]により製造され、かつ触媒活性が失活したパウダーを使用した以外はほぼ同様の操作を行った。すなわち、プロワー12を用いて系内のガス流動床反応器1、ガス循環配管11、プロワー12および冷却器13からなる経路を通して流量88Nm³/hで循環し、循環ガス温度の調節により温度85℃に保持した。気相中のエチレン/ブテン-1/水素比=1/0.4/0.1、および窒素濃度30モル1%となるように各ガス量の調節を行い、全圧1.9kgf/cm²・Gに保持した。触媒調製例で得た触媒[A]を1.0g/hの供給速度で触媒供給配管により供給した。また、助触媒として、トリエチルアルミニウムを0.8g/hの速度でヘキサン溶液として助触媒供給配管5-①から供給した。重合体粒子排出バルブ14および15を通して排出されたエチレン-ブテン-1共重合体の生成速度は4.1kg/hであった。また、その性状はMFR 0.9dg/min、密度921kg/m³であり、外観は白色で

あった。

【0138】つぎに、重合能力を低下させるために、触媒[A]の供給を停止し、その後、ガス組成および重合温度を48時間維持した。助触媒のトリエチルアルミニウム供給速度はポリエチレン生成速度の減少にあわせて低下させた。48時間後、流動床上下の差圧計の指示値はほとんど変化せず、実質的な反応は停止した。

【0139】ついで、プロワー12でガスを循環させたまま、流動床反応器1内の重合粒子を重合粒子排出バルブ14および15を通して排出させた。循環ガスをベント配管9から放出し、系内の圧力を20分で6kgf/cm²・Gまで下げ、また同時に温度を50°Cまで低下させた。プロワー12を用いて系内のガスを流量1.6Nm³/hでベント配管より放出しながら、他方において窒素供給配管10より窒素を導入し、5時間圧力を6kgf/cm²・Gに保持した。プロワー12を止め、重合循環系の各所のハンドホール、ドレン弁等を開けた。さらに、送風機を用いて、大気を重合系内に導入した。この際、循環配管系全体に流れができるように導入した。導入された大気の量と大気の相対湿度から計算した水分量は、実施例1の場合よりも多い量であった。12時間後、種々のハンドホール、ドレン弁等を閉じ、系内を窒素で5kgf/cm²・Gまで昇圧した後、常圧まで放出する操作を5回繰り返した。温度を90°Cに上げ、プロワー12を用いて系内のガスを流量1.6Nm³/hでベント配管より放出しながら、他方において窒素供給配管10より窒素を導入し、24時間圧力を6kgf/cm²・Gに保持した。次に、プロワー12を停止し、系内の圧力が常圧に達するまでガスベント配管9から放出した。

【0140】次に、窒素を窒素供給配管10より導入し、圧力を5kgf/cm²・Gに保持し、プロワー12でガスを循環させ、温度90°Cで、トリエチルアルミニウムを5g/hの速度でアルキルアルミニウム供給配管5-2から6時間供給した。プロワー12を停止し、流動床反応器内の圧力を常圧まで下げ、別に触媒[A]を用いて定常時に得られた重合粒子を上部を閉じていない紙袋で3週間あらかじめ保存しておいた平均粒径810μmの直鎖低密度ポリエチレン（すなわち、大気によって失活されたものである）16kgを種ポリマーとして反応器へ充填した。窒素供給配管10より窒素を供給し、系内の圧力を5kgf/cm²・Gまで昇圧した後、脱圧し、これを6回繰り返した。ついで、温度を90°Cに上げ、プロワー12を用いて循環し、さらに、系内のガスを流量1.6Nm³/hでベント配管より放出しながら、他方において窒素供給配管10より窒素を導入し、24時間圧力を6kgf/cm²・Gに保持した。次に、プロワー12を停止し、系内の圧力が常圧に達するまでガスベント配管9から放出した。続いて、系内を窒素で5kgf/cm²・Gまで昇圧した後、常圧まで放出する操作を5回繰り返した。

【0141】次いで反応器内を窒素ガスで5kgf/cm²・G

に昇圧し、プロワー12を用いて系内のガス流動床反応器1、ガス循環配管11、プロワー12および冷却器13からなる経路を通して流量8.8m³/hで循環し、循環ガス温度の調節により温度75°Cに保持した。気相中のエチレン/ブテン-1比=1/0.08、および窒素濃度30モル%となるように各ガス量の調節を行い、全圧1.9kgf/cm²・Gに保持した。次いで、トリエチルアルミニウムを5g/hの速度でアルキルアルミニウム供給管5-2から4時間供給した。トリエチルアルミニウムの供給速度を2.5mg/hに低下させ、1時間後に前記触媒調製例で得た触媒[B]を0.7g/hの速度で触媒供給配管8により供給し、重合反応を開始した。重合反応開始後、徐々にポリマー生成速度は増大し、24時間後には3.0kg/hに達した。運転はそのまま順調に継続し、重合粒子排出バルブ14および15を通して排出されたエチレン/ブテン-1共重合体の生成速度は3.1kg/hであった。また、その性状はMFR 1.9dg/min、密度911kg/m³であり、外観は透明感を帯びた白色で、平均粒径650μmの均一な粒子であった。得られた共重合粒子について、前記「ゲル測定法」に従いフィルムのゲル（フィッシュアイ）を測定した結果を表1に示す。

【0142】

【表1】

	ゲル（対合格値）
実施例1 比較例1	0.9 11.2
実施例2 比較例2	0.7 43.0
実施例3	0.6
実施例4	0.7
実施例5 比較例3 比較例4	0.7 9.8 40.0
実施例6	0.7
実施例7	0.5
実施例8 比較例5 比較例6	0.5 5.3 35.2
実施例9	0.5
実施例10	0.8

【0143】

【発明の効果】本発明の方法を採用することにより、円滑な触媒の切替えが可能であり、切替え後のポリオレフ

インがフィルムグレードのような場合においても、触媒切替えによるゲルの発生が少なく、かつオフグレード品等のロスが少ない。

【図面の簡単な説明】

【図1】気相流動床重合装置の説明図である。

【符号の説明】

1 気相流動床反応器	5-② アルキルアルミニウム供給配管
2 上部空間区域	6 失活剤導入配管
3 流動床区域	7 オレフィン供給配管
4 ガス分散板	8 触媒供給配管
5-① 助触媒供給配管	9 ベント配管
	10 窒素供給配管
	11 ガス循環配管
	12 プロワー
	13 冷却器
	14、15 重合体粒子排出バルブ

【図1】

